



Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO₂ dopé à potentiel oxygène maîtrisé

Vanessa Pennisi

► To cite this version:

Vanessa Pennisi. Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO₂ dopé à potentiel oxygène maîtrisé. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0191 . tel-01262095

HAL Id: tel-01262095

<https://theses.hal.science/tel-01262095>

Submitted on 26 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Vanessa PENNISI

**Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un
combustible UO_2 dopé à potentiel oxygène maîtrisé**

Sous la direction de : Jean-Marc HEINTZ

(co-directeur : Jean-François SILVAIN)

Encadrants : Pierre MATHERON et Chantal RIGLET-MARTIAL

Soutenue le 20 octobre 2015

Membres du jury :

M. Jean-Marc CHAIX	Directeur de recherche, SIMAP, Grenoble INP	Rapporteur
M. Pierre-Marie GEFFROY	Chargé de recherche, SPCTS, Univ. de Limoges	Rapporteur
M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur d'Université, ICMCB, Bordeaux INP	Examineur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Examineur
M. Pierre MATHERON	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache	Examineur
M. Philippe MARTIN	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache	Examineur
Mme Chantal RIGLET-MARTIAL	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache	Examineur
M. Jean-François SILVAIN	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Examineur
Mme Christine DELAFOY	Ingénieur, AREVA	Invité
M. Antoine AMBARD	Ingénieur chercheur, EDF	Invité

Remerciements

Ce manuscrit est la fin de trois années de travail de thèse réalisées au CEA Cadarache, dans le Département d'Etude du Combustible (DEC). Je tenais donc tout d'abord à remercier Philippe Brossard de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette étude au sein de ce département.

De grands remerciements sont ensuite adressés à l'ensemble des membres du jury. Tout d'abord, je tiens à remercier Jean-Marc Chaix et Pierre-Marie Geffroy d'avoir montré de l'intérêt à ce travail en acceptant d'être rapporteur ; mais aussi à Mario Maglione d'avoir accepté de présider ce jury. Ensuite, je remercie Christine Delafoy et Antoine Ambard d'avoir évalué ce travail et ainsi montrer un intérêt industriel à cette étude.

Je remercie vivement mon directeur de thèse Jean-Marc Heintz de m'avoir parfaitement guidée tout au long de ce projet. Je remercie aussi Jean-François Silvain mon co-directeur de thèse. Travailler avec vous deux fut, pour ma part, très enrichissant mais aussi un réel plaisir ; et je tiens à vous remercier de votre disponibilité malgré la distance.

J'exprime ma gratitude à Meryl Brothier, chef du LCU lors de mon arrivée, pour son implication et sa disponibilité pendant mes deux premières années de thèse. Merci aussi à Sylvie Camaro, chef intérimaire du LCU, qui a toujours suivi mes travaux et a montré beaucoup d'intérêt pour ce sujet innovant. Je remercie Jérôme Lamontagne, chef du LCU, qui m'a permis de bien terminer cette thèse.

De grands et chaleureux remerciements vont à Pierre, mon encadrant CEA. Travailler avec toi durant ces trois années fut un véritable plaisir ! Merci pour ton aide précieuse, tes idées scientifiques, ton investissement dans mon travail mais aussi ta bonne humeur. Grâce à toi cette thèse a été réalisée dans les meilleures conditions. Merci à Chantal, mon encadrante CEA également. Ta disponibilité, ta pédagogie et tes conseils très constructifs furent pour moi très appréciables. Cette thèse n'aurait pas été aussi réussie sans votre remarquable encadrement à tous les deux.

Je remercie Philippe Guedeney, ancien chef du projet ICOMB, et Hervé Palancher, actuel chef du projet ICOMB, pour leur fort intérêt porté à ce travail et leur soutien lorsqu'il fallait faire le lien avec les partenaires industriels. Merci aussi à Virginie Basini et Catherine Sabathier pour leurs conseils et intérêt concernant ce projet.

Cette thèse est le travail d'une forte collaboration entre plusieurs laboratoires et divers domaines, je tenais donc à remercier ceux avec qui j'ai beaucoup travaillé. Un grand merci va tout d'abord à Philippe Martin qui a été présent pour tout ce qui concerne les analyses de Spectroscopie d'Absorption des rayons X. Les expériences réalisées sur les différents Synchrotrons ont été très formatrices et sont de très bons souvenirs pour moi. Un immense merci à Philippe Garcia et Yue Ma pour leur soutien permanent lors de la campagne d'essais sur la conductivité électrique. J'ai beaucoup appris à vos côtés mais j'ai aussi passé de bons moments : merci pour votre bonne humeur qui faisait passer le temps plus vite devant le four ! Ensuite je tiens à remercier l'équipe du LECA, Karine Hanifi, Isabelle Felines et Thierry Blay, pour les essais à la microsonde électronique qui

ont tout fait pour réaliser les expériences souhaitées en temps voulu alors que la fin de la thèse approchait.

Je tenais à exprimer toute ma gratitude envers tous les membres du LCU. Ce sujet m'a permis de travailler avec quasiment tout le monde et ce fut un plaisir. Un grand merci à Laetitia Silvestre de m'avoir formé sur le travail en boîte à gants, pour ton aide sur les fours mais aussi pour nos discussions et tes petites attentions ! Je n'oublierai pas aussi notre passion en commun (MP !!). Ensuite, je remercie vigoureusement Éric Bertrand. Maintenant que je ne suis plus là je ne sais pas qui viendra t'embêter pour le dilatomètre ! Un immense merci à Joseph Sanchez que j'ai beaucoup embêté durant ces trois années ! Je n'oublierai jamais la salle métallographie : merci pour toute ton aide, ta disponibilité et ta gentillesse. Merci à Cathy Tanguy pour sa bonne humeur en salle métallographie. Merci aussi à Nicolas Tarisien et Hélène Rouquette pour les observations MEB, et Noëlle Arnaud pour les granulométries laser.

Je souhaitais aussi exprimer ma reconnaissance envers les ingénieurs du LCU que je n'ai pas hésité à solliciter pour différentes questions scientifiques et qui ont toujours consacré le temps nécessaire pour me répondre : Carine Ablitzer, Philippe Sornay, Xavière Iltis et Joël Raynal. Olivier Fiquet, je retiendrai la mission à San Antonio avec le river walk et Dominique Moulinier, je n'oublierai pas tes « parfaites » imitations de mon rire ☺.

Nicole Buon, je ne pense pas que je retrouverai une secrétaire comme toi ;) merci pour tout et surtout pour ta bonne humeur et tes expressions qui m'ont toujours fait rire !

Je remercie toute l'équipe du LEFC avec qui j'ai apprécié passer du temps pendant ma thèse : Cathy Collavoli, Eric Giupponi et Christophe Bertrand.

Je souhaitais également remercier quelques personnes que j'ai rencontrées tout au long de cette thèse. Je suis une chanceuse d'avoir connu Laure Imbert, sans qui mes pauses repas n'auraient pas été les mêmes. Je tenais aussi à adresser un petit mot à Fabienne Audubert. Je suis contente de t'avoir rencontrée lors de ma première conférence, et par la suite, ta gentillesse et l'intérêt que tu m'as montré m'ont fait plaisir. Karine Burbaud, merci pour ta gaité et ta gentillesse. Merci aussi à Alain Vigouroux pour son soutien sans faille. Un petit clin d'œil à Christophe Bertaux ! Quel plaisir pour moi de t'avoir connu !! Les pauses café avec toi étaient exceptionnelles : merci pour toutes ses rigolades !

Merci aussi à tous ceux qui ont fait que cette thèse s'est déroulée dans la joie, la bonne humeur et les rires. Pour ne citer qu'eux, je retiens Ernesto, Stefan, James, Romain B., Romain T., Alex et bien d'autres ; et Florence bien sûr avec qui j'ai commencé et terminé cette étape. Marion L., même si tu n'es arrivée qu'au cours de ma dernière année de thèse, comment te remercier ? Tu as été l'un de mes plus grands soutiens et je t'en suis très reconnaissante. J'espère qu'on continuera nos délires pendant longtemps mais je n'en doute pas, surtout que tu dois encore me supporter au hand pendant quelques temps !

Un paragraphe spécial est destiné à tous ceux qui ont été mes colocataires de bureau ! Vous avez tous été géniaux ! Tout le temps passé en face n'était que du bonheur, je n'oublierai aucun d'entre vous : merci alors à Julien, Jimmy, Benoit et Ahmed (j'espère que tu vas bien prendre la succession du bureau 6 !). Julien, merci pour cet accueil exceptionnel pour mon arrivée au LCU.

Je ne peux faire mes remerciements sans attribuer un paragraphe à ma petite Ouacilla ! Sans toi cette thèse n'aurait pas été pareille : je n'oublierai jamais nos discussions et nos parties de fous rires ; je suis heureuse de t'avoir connue et de te compter aujourd'hui parmi mes amies ☺ .

Je n'oublie pas mes amis qui ont été présents pour moi tout au long de la thèse et avec qui j'ai bien rigolé et profité ! Je pense à Julien, Coralie, Arthur, Emilie, Marion mais tous les autres aussi avec qui j'ai passé des soirées aixoises.

Pour terminer ces remerciements, je voulais exprimer mon plus grand merci à ma famille qui me soutient depuis toujours et qui a toujours été présente pour moi. Merci pour vos encouragements et de croire en moi comme vous le faites. Sans vous, ce travail n'aurait pas été aussi beau et aussi accompli.

Tables des matières

Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO_2 dopé à potentiel oxygène maîtrisé.....	1
Tables des matières	3
<i>Principales abréviations et notations</i>	8
Introduction.....	9
Chapitre 1 : Principe de l'étude.....	13
1.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUES	13
1.1.1 Les réacteurs nucléaires.....	13
1.1.2 Assemblages combustibles	13
1.1.3 Les différents régimes en réacteur.....	14
1.1.4 Le combustible sous irradiation.....	15
1.2 IMPACT DU POTENTIEL D'OXYGENE SUR LE COMBUSTIBLE	17
1.2.1 Potentiel d'oxygène et pression partielle d'oxygène	17
1.2.2 Impact du potentiel d'oxygène sur les propriétés du combustible	18
1.3 PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE	20
1.4 CONTROLE DE LA P_{O_2}.....	22
1.4.1 Méthodes de contrôle de la P_{O_2}	22
1.4.1.1 Tampons gazeux.....	22
1.4.1.2 Tampons solides	23
1.4.2 Tampons solides dans l'industrie pour le contrôle de la P_{O_2}	24
1.4.2.1 Les différentes techniques	25
1.4.2.2 Bilan	27
1.5 DETERMINATION DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT OPTIMISE DE POTENTIEL D'OXYGENE.....	28
1.5.1 Hypothèses de calcul	28
1.5.2 Diagramme de prédominance des gaz de fission.....	29
1.5.3 Conclusion.....	31
1.6 CHOIX DU SYSTEME TAMPON	32
1.6.1 Critères de choix.....	32
1.6.2 Candidats potentiels.....	33
1.6.3 Choix du système tampon	35

1.6.4	Systèmes tampons du niobium	36
1.7	DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE	38
Chapitre 2 : Le combustible UO₂, seul ou dopé		41
2.1	LE DIOXYDE D'URANIUM	41
2.1.1	Structure et propriétés.....	41
2.1.2	Le système binaire U – O	43
2.1.3	Spécifications liées au combustible UO ₂	44
2.1.4	Procédé de fabrication	45
2.1.5	Le frittage	47
2.1.5.1	Procédé de frittage [Hemati, 2011 – Bernache, 2005].....	47
2.1.5.2	Paramètres influents du frittage	48
2.1.5.3	Frittage en présence d'une phase liquide	52
2.2	ÉTUDES ANTERIEURES SUR LE DOPAGE AU CHROME	53
2.2.1	Le chrome comme activateur de croissance cristalline	53
2.2.2	Le chrome comme tampon oxydo-réducteur.....	54
2.2.2.1	Contrôle in-situ de la pression partielle d'oxygène.....	54
2.2.2.2	Contrôle ex-situ de la P _{O₂} (tampon externe)	55
2.3	CONNAISSANCES SUR LE COMBUSTIBLE UO₂ DOPE NIOBIUM	56
2.3.1	Le système binaire Nb – O	56
2.3.2	Le système ternaire U – Nb – O	57
2.3.3	Solubilité du niobium dans UO ₂	58
2.3.4	Influence du niobium sur les propriétés d'UO ₂	60
2.3.4.1	Influence sur la taille de grains.....	60
2.3.4.2	Influence sur la densité finale	61
2.3.4.3	Influence sur le taux de fluage	61
2.3.4.4	Influence sur la conductivité électrique	62
2.3.4.5	Thermodynamique de U – O et U – Nb – O.....	62
2.4	CONCLUSION	63
Chapitre 3 : Mise au point d'un procédé de fabrication de pastilles UO₂ dopé niobium		67
3.1	MATERIAUX DE DEPART	67
3.1.1	Dioxyde d'uranium.....	67
3.1.2	Poudres d'oxydes de niobium	69
3.1.2.1	Caractérisation des poudres NbO _x de départ.....	69

3.1.2.2	Comparaison des poudres NbO _x	71
3.2	DIMENSIONNEMENT	72
3.2.1	Calculs de dimensionnement.....	72
3.2.2	Teneurs en dopant.....	72
3.3	CHOIX ET OPTIMISATION DU PROCEDE	73
3.3.1	Introduction au procédé de fabrication.....	73
3.3.2	Broyage des poudres d'oxyde de niobium	74
3.3.2.1	Caractérisation des poudres NbO _x après broyage	74
3.3.2.2	Conclusion	76
3.3.3	Influence du mode de mélange.....	76
3.3.3.1	Broyeur planétaire.....	76
3.3.3.2	Mélangeur à turbine.....	77
3.3.3.3	Caractérisations.....	77
3.3.3.4	Conclusion	82
3.3.4	Optimisation du cycle de frittage	82
3.3.4.1	Réduction préalable d'UO _{2+x}	83
3.3.4.2	Frittage	84
3.3.4.3	Conclusion sur l'optimisation cycle de frittage	92
3.4	SYNTHESE	93
4	Chapitre 4 : Étude et caractéristiques d'échantillons UO₂ dopé niobium.....	97
4.1	ÉCHANTILLONS ETUDIÉS	97
4.1.1	Conditions thermodynamiques étudiées.....	97
4.1.2	Caractérisation des pastilles	98
4.1.2.1	Densité.....	98
4.1.2.2	Macrostructure.....	99
4.1.2.3	Microstructure.....	101
4.1.2.4	Composition élémentaire	103
4.2	CARACTERISATION FINE DES ECHANTILLONS	104
4.2.1	Conductivité électrique.....	104
4.2.2	Température d'activation des systèmes rédox du niobium.....	106
4.2.3	Mise en évidence d'une phase liquide.....	107
4.2.4	Niobium en solution solide dans la matrice UO ₂	111
4.2.4.1	Teneur en niobium dans UO ₂	111
4.2.4.2	Degré d'oxydation du niobium en solution solide	112

4.3	ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE SOLUBILITE DU NIOBIUM DANS UO_2 A 1700°C	114
4.3.1	Etat des lieux des données disponibles.....	114
4.3.1.1	Données bibliographiques.....	114
4.3.1.2	Données expérimentales acquises dans ce travail.....	115
4.3.2	Méthodologie.....	115
4.3.3	Modèles de solubilité du niobium dans UO_2	116
4.3.3.1	Hypothèse 1 : Nb^{4+} solubilisé.....	117
4.3.3.2	Hypothèse 2 : Nb^{5+} solubilisé	118
4.3.4	Discussion	119
4.4	CONCLUSION	120
5	Chapitre 5 : Validation du principe de contrôle de la P_{O_2} par un couple rédox	123
5.1	ÉTUDE DE L'EFFET INDUIT PAR LA PRESENCE D'UN TAMPON.....	123
5.1.1	Suivi du frittage par dilatométrie.....	123
5.1.1.1	Cycle de frittage et pastilles traitées	123
5.1.1.2	Comportement en densification	124
5.1.2	Suivi de la conductivité électrique	126
5.2	CARACTERISATION DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT .	128
5.2.1	Composition chimique élémentaire des précipités	128
5.2.2	Spéciation du niobium présent dans les précipités	130
5.2.2.1	Méthodologie	131
5.2.2.2	Composés de références	132
5.2.2.3	Spéciation du niobium dans les précipités	133
5.2.2.4	Spéciation du niobium aux joints de grain	140
5.2.2.5	Discussion	142
5.3	CONCLUSION	144
6	Conclusion générale	145
	CONCLUSIONS	147
	PERSPECTIVES.....	150
7	Bibliographie	153
8	Annexes.....	161

Principales abréviations et notations

T : Température
P_{O₂} : Pression Partielle d'Oxygène
REP : Réacteur à Eau Pressurisée
GWj.t⁻¹ U : GigaWatts par jour produits par tonne d'U métallique initiale
UO₂ : Dioxyde d'uranium
MOX : Mélange d'Oxydes (combustible constitué d'uranium appauvri et de plutonium)
O/M : Rapport Oxygène sur Métal
PF : Produit de Fission
MT : Mélangeur à Turbine
BP : Broyeur Planétaire
Ar/5% H₂ : Atmosphère 95 % vol argon et 5 % vol hydrogène
ArUP : Atmosphère argon ultra pur
% m : Pourcentage massique
d_{th} : Densité théorique
atm : Atmosphère
MEB : Microscope Electronique à Balayage
SE : Secondary Electrons (type d'image obtenue avec le microscope électronique à balayage)
EDS : Analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometry)
DRX : Diffraction des Rayons X
BET : Méthode Brunauer Emmet et Teller (pour déterminer la surface spécifique)
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
ATD : Analyse Thermique Différentielle
SOLEIL : Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE)
ESRF : European Synchrotron Radiation Facility
SAX ou XAS : Spectroscopie d'Absorption des rayons X
XANES : X-ray Absorption NEAR Edge Structure (*en français*, Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X)
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
eV : électron-volt (1 eV = 1,60217657.10⁻¹⁹ joules)

Introduction

L'électricité est majoritairement produite en France par l'énergie nucléaire (80 %) et en particulier par les 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) du parc nucléaire français. Pour continuer à répondre à une demande toujours croissante, la puissance des REP doit être adaptée. Il est donc crucial de poursuivre les études sur l'amélioration du combustible destiné à ces réacteurs.

La thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche et développement du CEA, en collaboration avec AREVA et EDF, mené sur le thème de l'Innovation du COMBustible (projet ICOMB). L'objectif est de rechercher puis de développer des innovations pour les combustibles des Réacteurs à Eau Légère (REL) de générations III et III+ ainsi que des moyens de contrôle de réactivité associés conduisant notamment à une amélioration des performances. Les combustibles visés sont les combustibles Uranium OXides (UOX). Dans ce projet, la thèse se rapporte à l'axe de recherche traitant de l'élaboration et de la caractérisation des céramiques nucléaires en support à l'innovation. Les autres axes de ce projet concernent la veille technologique, l'étude de conception et de dimensionnement des objets ainsi qu'à l'élaboration et la caractérisation de gainages innovants. Les travaux de cette thèse s'inscrivent plus particulièrement dans la thématique « thermochimie des dopants et des produits de fission ».

Le combustible nucléaire utilisé dans les REP est principalement du dioxyde d'uranium enrichi sous forme de pastilles denses empilées dans des gaines en zircaloy. Dans l'amélioration des performances du combustible des REP, la manœuvrabilité et l'augmentation de la durée de vie des éléments combustibles sont prioritairement visées.

En réacteur, l'irradiation du combustible provoque des modifications physico-chimiques des matériaux en présence (combustible et gaine). La durée de vie de l'élément combustible en réacteur est alors limitée par l'évolution de la microstructure et l'action sur la gaine des gaz de fission volatils générés. Ces deux paramètres sont déterminés localement par la température et la pression partielle en oxygène (i.e. le potentiel d'oxygène). Or, selon de récentes études, les conditions de température et de potentiel d'oxygène en Réacteurs à Eau Pressurisée, sous conditions nominales ou incidentelles de fonctionnement, sont susceptibles de stabiliser certaines formes gazeuses de l'iode et du tellure, particulièrement corrosives vis-à-vis de la gaine, ce qui limite les performances du combustible.

Une des solutions proposées pour améliorer la durée de vie du combustible consiste à contrôler in-situ le potentiel d'oxygène en fonctionnement afin de limiter voire empêcher la formation des phases réputées corrosives pour la gaine. La mise en œuvre de cette solution innovante, qui n'avait encore jamais été réalisée, consiste à ajouter dès la fabrication un couple oxydo-réducteur solide à l'intérieur du matériau nucléaire, lequel permettrait de contrôler in-situ la P_{O_2} en réacteur grâce à son pouvoir tampon.

L'objectif est donc d'optimiser un matériau UO_2 dopé fonctionnant sous potentiel d'oxygène contrôlé, dans un domaine apte à stabiliser les formes chimiques non corrosives des gaz de fission, limitant ainsi le risque de rupture de gaine par Corrosion Sous Contraintes par l'Iode notamment (CSC), sans affecter les propriétés d'usage du combustible. Le contrôle du potentiel d'oxygène du combustible est réalisé in-situ, par dopage du matériau UO_2 avec un système tampon oxydo-réducteur fonctionnant dans un domaine de P_{O_2} où les espèces non corrosives de l'iode (CsI_x) sont prédominantes, au détriment des espèces corrosives (TeI_2 , I_x). Par ailleurs, le procédé de fabrication devra permettre d'élaborer le combustible visé répondant aux spécifications habituelles d'un combustible UO_2

standard. Le niobium, sous la forme des couples oxydo-réducteurs ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) et (NbO_2/NbO), a été identifié comme étant l'un des candidats les plus prometteurs pour répondre à notre problématique.

Ces travaux de thèse ont donc pour objectifs d'accroître les connaissances sur le combustible UO_2 dopé niobium ainsi que de mettre en évidence l'effet tampon dans le matériau. Ces axes d'étude passent par la détermination de paramètres de fabrication permettant d'obtenir un combustible dopé avec un couple rédox du niobium sans en affecter les principales propriétés d'usage.

Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit se compose de cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** décrit le contexte et pose la problématique de cette étude en soulignant l'importance du rôle du potentiel d'oxygène. La détermination du domaine de fonctionnement optimisé ainsi que le choix du système tampon y sont détaillés afin de comprendre la démarche et d'orienter les axes d'étude de la thèse.

Le **Chapitre 2** est consacré à une revue bibliographique des paramètres clés du frittage influençant les propriétés du combustible dopé ou non dopé. Ce chapitre montre aussi l'influence d'un dopant, en particulier le niobium, sur les propriétés d' UO_2 . Une analyse critique de ces études est faite sur les paramètres thermodynamiques régissant les expériences.

Le **Chapitre 3** s'emploie à la mise au point d'un procédé de fabrication dans le but d'obtenir des pastilles denses d' UO_2 dopé avec un couple rédox contenant du niobium. La description des matériaux de départ est abordée puis l'étude des étapes spécifiques du procédé de fabrication (broyage, mélange, cycle de frittage) est exploitée afin de proposer un procédé optimisé pour la fabrication de pastilles.

Le **Chapitre 4** est dédié à une étude plus fondamentale du système $\text{UO}_2 - \text{NbO}_x$. Les caractéristiques des pastilles, obtenues avec le procédé développé au chapitre 3, sont détaillées, puis le combustible UO_2 dopé niobium ainsi que le niobium en solution solide dans UO_2 sont caractérisés.

Le **Chapitre 5** vise à mettre en évidence l'effet du tampon pour apporter des éléments de validation à ce principe innovant de contrôle in-situ de la Po_2 dans le combustible. Pour cela, l'impact du niobium sur le comportement en densification et la conductivité électrique du combustible y sont étudiés. Une analyse précise de la spéciation du niobium présent dans les précipités est ensuite réalisée.

Pour finir, une **conclusion générale** mettra en avant les apports de ces travaux tant au niveau des résultats obtenus que des perspectives proposées.

Chapitre 1 : Principe de l'étude

1.1	CONTEXTE ET PROBLEMATIQUES	13
1.1.1	Les réacteurs nucléaires.....	13
1.1.2	Assemblages combustibles.....	13
1.1.3	Les différents régimes en réacteur.....	14
1.1.4	Le combustible sous irradiation.....	15
1.2	IMPACT DU POTENTIEL D'OXYGENE SUR LE COMBUSTIBLE	17
1.2.1	Potentiel d'oxygène et pression partielle d'oxygène	17
1.2.2	Impact du potentiel d'oxygène sur les propriétés du combustible	18
1.3	PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE	20
1.4	CONTROLE DE LA P_{O_2}.....	22
1.4.1	Méthodes de contrôle de la P_{O_2}	22
1.4.1.1	Tampons gazeux.....	22
1.4.1.2	Tampons solides	23
1.4.2	Tampons solides dans l'industrie pour le contrôle de la P_{O_2}	24
1.4.2.1	Les différentes techniques	25
1.4.2.2	Bilan	27
1.5	DETERMINATION DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT OPTIMISE DE POTENTIEL D'OXYGENE.....	28
1.5.1	Hypothèses de calcul	28
1.5.2	Diagramme de prédominance des gaz de fission.....	29
1.5.3	Conclusion.....	31
1.6	CHOIX DU SYSTEME TAMPON	32
1.6.1	Critères de choix.....	32
1.6.2	Candidats potentiels.....	33
1.6.3	Choix du système tampon	35
1.6.4	Systèmes tampons du niobium	36
1.7	DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE	38

Chapitre 1 : Principe de l'étude

Ce premier chapitre introduit le contexte de l'étude et la problématique qui en découle. L'importance du potentiel d'oxygène est mise en avant ainsi que la mise en œuvre de son contrôle en industrie. Enfin, la méthode pour arriver au choix du dopant niobium est détaillée en passant par la détermination du domaine de fonctionnement optimisé en potentiel d'oxygène.

1.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUES

1.1.1 Les réacteurs nucléaires

Dans le cœur des réacteurs nucléaires se produisent les réactions de fission nucléaire permettant la production de chaleur. Différentes filières de réacteurs ont fait leur apparition et ont été développées pour la production d'électricité, voire pour d'autres applications [e-den, 2008]. Dans le cadre de cette thèse, seuls les réacteurs faisant partie de la filière des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) seront considérés. Les réacteurs de génération II sont les réacteurs actuellement en service et font en majorité partie de cette filière. Cette génération comprend aussi les Réacteurs à Eau Bouillante (REB). Ces deux types de réacteurs, appelés plus généralement Réacteurs à Eau Légère (REL), constituent environ 85 % du parc électronucléaire mondial. Les réacteurs de génération III sont des améliorations de ces derniers, la sûreté et la sécurité y sont optimisées. Il existe aussi des réacteurs dits de génération III+ regroupant les Réacteurs Pressurisés Européens (EPR) qui constituent une évolution de la troisième génération. Ces réacteurs doivent intégrer le retour d'expérience de l'accident de Fukushima et donc améliorer la sûreté et la rentabilité économique. Le combustible UO_2 , seul combustible étudié dans le cadre de ce travail, et le combustible MOX (Mélange d'Oxydes d'uranium et de plutonium) sont utilisés dans les réacteurs de générations II et III.

1.1.2 Assemblages combustibles

Le combustible est le siège de la fission des atomes lourds d'uranium ou de plutonium. Il se présente sous forme de pastilles cylindriques [e-den, 2008] (**Figure 1 a**) de diamètre et de hauteur de l'ordre du centimètre et pesant environ 7 g chacune. Les pastilles sont empilées dans des gaines métalliques d'environ 4 m de long et 1 cm de diamètre. Ces dernières sont pressurisées puis bouchées à leurs extrémités pour constituer des crayons combustibles (**Figure 1 b**). Les gaines, représentant la première barrière de confinement, sont composées d'un alliage de zirconium (Zircaloy – 4 pour les REP), choisi pour sa transparence neutronique, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Les

crayons sont ensuite agencés en assemblages de section carrée (**Figure 1 c**). Ces assemblages combustibles sont chargés dans le réacteur nucléaire où se déroulent les réactions de fission. Un cœur de REP de 900 mégawatts de puissance renferme 157 assemblages de 264 crayons chacun soit un total de 40 820 crayons, soit environ 11 millions de pastilles. La durée d'utilisation du combustible dans un réacteur nucléaire varie entre 3 et 4 ans, les assemblages usés étant alors régulièrement changés.

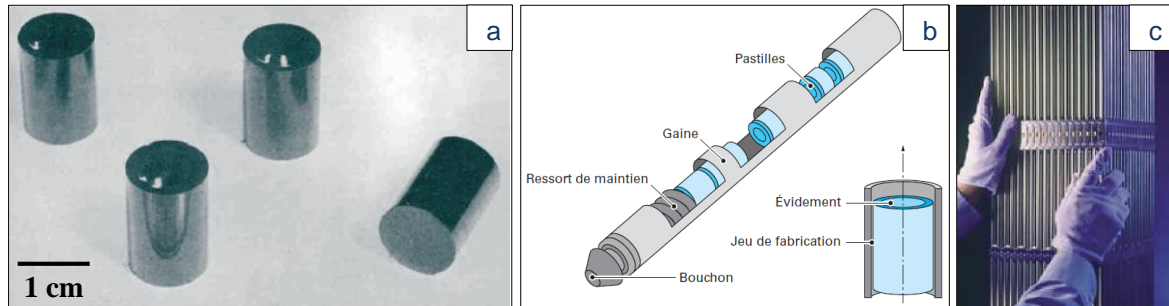


Figure 1 : a) Pastilles combustibles destinées au REP [e-den, 2008] ; b) Schéma d'un crayon combustible [Guérin, 2008] ; c) Photo d'une portion d'assemblage combustible REP, lors de l'étape de contrôle [e-den, 2008]

1.1.3 Les différents régimes en réacteur

Les conditions de fonctionnement d'un REP peuvent être de différentes natures : normale, incidentelle ou accidentelle. Cette étude ne concerne que les fonctionnements en régime normal et en régime incidentel.

Fonctionnement en régime nominal

Le **fonctionnement normal** d'un REP, aussi appelé fonctionnement nominal, est caractérisé par une montée en puissance lors de l'allumage du réacteur puis par la conservation de cette puissance, dite linéique. Elle correspond à la puissance générée par une unité de longueur de crayon combustible et présente de faibles variations au cours du temps. Ces faibles variations de puissance, appelées *transitoires de puissance de classe 1*, sont liées aux opérations normales du fonctionnement d'un réacteur comme le suivi de charge ou l'adaptation automatique de la puissance. La vie du combustible se traduit en cycles d'irradiation, chacun d'une période d'un an environ. Pour un REP, le combustible atteint actuellement 4 à 5 cycles, soit un taux de combustion pouvant aller jusqu'à $45 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$. En régime nominal, les crayons d'un REP présentent une puissance linéique moyenne comprise entre 150 et 250 W.cm^{-1} [e-den, 2008]. La pression nominale de l'eau du circuit primaire est de 155 bars, sa température est d'environ 280°C en entrée de cuve et d'environ 320°C en sortie. La température externe de la gaine atteint les 350°C . La pastille combustible présente elle une température d'environ 1000°C au centre et d'environ 500°C en périphérie. Ce fonctionnement en régime normal, ou nominal, ne présente pas de situation problématique pour la gestion du réacteur nucléaire.

Fonctionnement en régime incidentel

Le **fonctionnement incidentel** peut présenter des situations problématiques pour le réacteur, jusqu'à provoquer son arrêt. Il est alors envisagé dans le cadre des études de sûreté, un incident pouvant par exemple consister en une défaillance déclenchant les systèmes de sécurité. Ces incidents vont alors se

traduire par une forte variation locale de la puissance linéique [Bailly, 1999]. Ces variations de plus grande amplitude sont appelées *transitoires de puissance de classe 2* ou *rampes de puissance* : les crayons combustibles, après avoir été conditionnés à la puissance linéique nominale du réacteur subissent une forte augmentation de puissance (vitesse d'environ $100 \text{ W.cm}^{-1}.\text{min}^{-1}$) pour atteindre environ 400 W.cm^{-1} , soit presque le double de la puissance linéique. Lors d'une forte augmentation de puissance, la température au centre de la pastille s'accroît fortement : elle devient supérieure à 1500°C et peut parfois atteindre 2000°C . Enfin, après un maintien du crayon à cette puissance maximale, la dernière étape est le retour à une puissance nulle. Les scénarios peuvent être différents avec des montées en puissance plus ou moins lentes ou des rampes en escaliers.

1.1.4 Le combustible sous irradiation

En réacteur, le combustible UO_2 génère à la fois des produits de fission radioactifs provenant des réactions nucléaires de fission et de l'énergie (dissipée sous forme de chaleur ou de rayonnements β et γ). Par suite, la combustion d' UO_2 crée des défauts dans le matériau. Ce dernier subit alors des modifications physico-chimiques appelées communément dégâts d'irradiation (ou endommagement) conduisant à une dégradation de ses propriétés [Noirot, 2012]. Par exemple, la conductivité thermique diminuant, un fort gradient thermique apparaît entre le cœur et la périphérie de la pastille. Nous allons brièvement présenter les différents phénomènes apparaissant dans le combustible lors de l'irradiation.

Déformations géométriques

L'énergie dissipée dans le réacteur et la faible conductivité thermique d' UO_2 conduisent à un fort gradient thermique dans la pastille lors des transitoires de puissance, qui peut ainsi varier entre 500 et 700°C [e-den, 2008]. La température en périphérie de pastille est d'environ $400 - 500^\circ\text{C}$ alors qu'elle est d'environ 1000°C au cœur de la pastille. Ce gradient de température conduit d'une part à une fissuration radiale et transversale de la pastille du fait des contraintes de traction appliquées en périphérie de pastille (**Figure 2**) ; le matériau UO_2 étant une céramique, il présente en effet un comportement fragile. Sous l'action des contraintes élastiques, une compression du centre de la pastille est également observée : la pastille prend alors une forme "de diabololo" et se densifie. A contrario, la production de deux atomes par fission à partir d'un seul noyau lourd, provoque un gonflement du combustible. En effet, certains produits de fission (Xe et Kr) vont créer des bulles dans le matériau qui vont grossir et se multiplier avec l'augmentation du taux de combustion, jusqu'à entraîner le gonflement du combustible. Ces deux phénomènes, densification et gonflement, se produisant simultanément, une contraction du matériau est observée dans un premier temps, puis le gonflement devient prépondérant. La pastille se déforme progressivement jusqu'à entrer en contact avec la gaine. Il y a alors interaction pastille – gaine (IPG) lorsque le jeu pastille – gaine est totalement fermé (à environ $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ pour un REP). Au niveau de ce contact, une couche de zircone d'épaisseur d'environ $8 \mu\text{m}$ se forme par diffusion de l'oxygène présent dans le combustible.

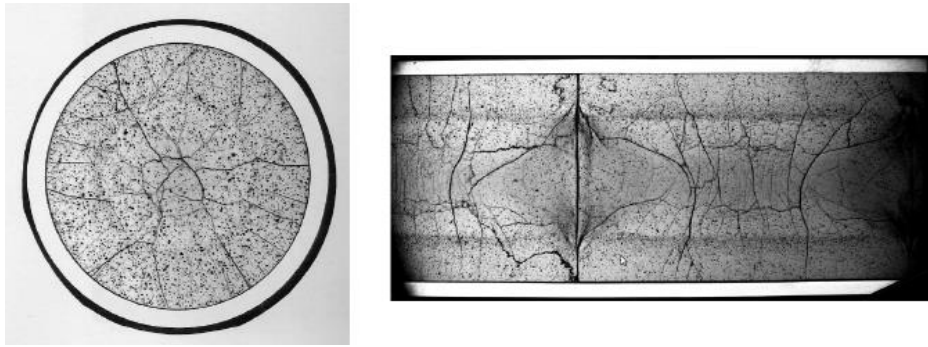


Figure 2 : Coupes transversale (à gauche) et longitudinale (à droite) d'une pastille UO_2 irradiée en fonctionnement nominal [Baurens, 2014]

Produits de fission

A l'intérieur de la céramique combustible, des produits de fission, de natures différentes, sont générés et peuvent être rassemblés en trois groupes :

- Les **produits de fission en phase solide** regroupant les précipités d'oxyde (Rb, Cs, Ba...), les précipités métalliques (Mo, Ru, Tc, Rh, Pd...) et les oxydes en solution solide dans la matrice (Ce, Nd, La, Y, Pr...) [Shcherbina, 2012 - Noirot, 2012].
- Les **produits de fission gazeux** inertes qui contiennent des gaz rares tels le xénon et le krypton. Ces gaz sont dissous dans la matrice et/ou précipitent dans des bulles inter- ou intra-granulaires provoquant des gonflements locaux. Ils sont chimiquement non réactifs mais lorsqu'ils sont relâchés vers les volumes libres du crayon, ils vont en accroître la pression interne [Lewis, 2012].
- Les **produits de fission volatils** tels l'iode, le césium ou le tellure (mais aussi Br, Rb, Se) : ils migrent facilement radialement et axialement par vaporisation-condensation jusqu'au volume libre présent entre le combustible et la gaine. L'accumulation de ces produits de fission en périphérie de pastille (zones froides) est susceptible de générer une interaction chimique pastille – gaine [Noirot, 2012]. En effet, ces espèces sont corrosives vis-à-vis de la gaine en Zircaloy 4, l'iode notamment. La conjonction d'une contrainte mécanique forte sur la gaine et de la présence d'iode corrosif est à l'origine du phénomène de corrosion sous contrainte (CSC) qui peut conduire à la rupture des gaines [Baurens, 2014].

Les produits de fission sont majoritairement (de l'ordre de 70 %) sous forme solide ; les 30 % restant sont les produits de fission gazeux et volatils [Michel, 2011]. Le relâchement des produits de fission gazeux reste faible en fonctionnement nominal : jusqu'à 3 % des gaz créés à $60 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ [e-den, 2008].

Changement microstructural

La microstructure du combustible UO_2 évolue aussi pendant l'irradiation, en particulier pour des forts taux de combustion. Dans les zones les plus froides (en périphérie de la céramique), où se sont accumulés les produits de fission et les défauts d'irradiation, une restructuration de la microstructure apparaît. Les grains de la céramique se subdivisent : ils passent de $10 \mu\text{m}$ à environ $0,2 \mu\text{m}$. En parallèle, des bulles de diamètre $0,6 \mu\text{m}$ se créent et la porosité peut atteindre 10 %. Cette nouvelle structure, appelée HBS (High Burn-up Structure), apparaît pour des taux d'environ 40 GWj.t^{-1} [e-den, 2008].

Interactions avec la gaine

Sous irradiation, le combustible, dont la composition en produits de fission dépend du taux de combustion, peut entrer en interaction avec la gaine selon différents processus : augmentation de la pression interne créée par les gaz de fission, corrosion chimique de la gaine, gonflement ou densification du combustible. Afin de limiter les risques de rupture de gaine, il est alors essentiel d'étudier les interactions physico-chimiques à la fois au sein du combustible et à l'interface combustible – gaine. La corrosion interne est un phénomène important d'interaction chimique qui est régi par le potentiel d'oxygène à l'interface combustible-gaine. C'est la raison pour laquelle la maîtrise de cette grandeur est essentielle pour mieux contrôler le comportement du combustible en irradiation [Baurens, 2014].

1.2 IMPACT DU POTENTIEL D'OXYGENE SUR LE COMBUSTIBLE

Les transformations chimiques d'un matériau sont régies par plusieurs variables indépendantes dont le nombre est donné par le calcul de la variance du système. Dans un système chimique, les variables sont la température, la pression et les variables de composition. S'agissant ici d'un oxyde UO_2 , le système a une variance de 2 selon la règle des phases. Les seuls paramètres thermodynamiques indépendants qui décrivent le système sont donc la température et une variable de composition comme la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}). Par conséquent, **le fonctionnement thermochimique du matériau est contrôlé en permanence par ces deux seuls paramètres thermodynamiques T et P_{O_2}** . Par ailleurs, les spécifications du combustible en fabrication imposent de produire un matériau UO_2 dans un état proche de la stœchiométrie ($\text{O/U} = 2,000 \pm 0,010$) permettant de limiter le relâchement des gaz rares par diffusion [Michel, 2011]. Cette contrainte essentielle impose aussi un contrôle minutieux du potentiel d'oxygène en fabrication durant le frittage. C'est pourquoi la maîtrise de la P_{O_2} apparaît fondamentale aussi bien en fabrication qu'en irradiation.

Le potentiel d'oxygène et la pression partielle d'oxygène sont souvent confondus ou employés pour les mêmes raisons, aussi allons-nous dans un premier temps en rappeler les définitions. Ensuite, l'impact du potentiel d'oxygène sur le combustible UO_2 , et donc les raisons pour lesquelles il est d'une importance majeure de le maîtriser, seront introduits. Enfin, les différentes méthodes de contrôle de la P_{O_2} seront présentées.

1.2.1 Potentiel d'oxygène et pression partielle d'oxygène

Le potentiel d'oxygène, noté $\Delta G(\text{O}_2)$, correspond à l'enthalpie libre molaire partielle du dioxygène, à une température donnée, d'une atmosphère contenant une certaine quantité d'oxygène. Il reflète l'équilibre entre l'oxygène dans le réseau cristallographique et l'oxygène dans la phase gazeuse. De plus, dans nos conditions d'études qui présentent de très faibles pressions, l'activité d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ est égale à la pression partielle d'oxygène. Le potentiel d'oxygène et la pression partielle d'oxygène sont alors liés par la relation suivante :

$$\Delta G(O_2) = RT \ln \frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^\circ} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^\circ} = RT \ln P_{O_2} \quad \text{Équation 1}$$

où :

- $\Delta G(O_2)$ est le potentiel d'oxygène (J.mol⁻¹),
- T est la température (K),
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 kJ.mol⁻¹.K⁻¹),
- $a_{O_2}^\circ$ est l'activité standard d'oxygène,
- a_{O_2} est l'activité d'oxygène,
- $P_{O_2}^\circ$ est la pression standard d'oxygène (1 atm),
- P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène (atm).

Lorsqu'un matériau est en équilibre avec l'atmosphère qui l'entoure, les activités d'oxygène en phases solide et gazeuse sont égales. Nous avons alors l'équilibre :



La condition d'équilibre des transformations permet alors d'établir une nouvelle équation à une température donnée [Yakub, 2006] :

$$\Delta G(O_2) = RT \ln P_{O_2} = \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^\circ \quad \text{Équation 3}$$

où :

- $\mu_{O_2}^\circ$ est le potentiel chimique du gaz parfait O_2 à une température donnée et à la pression standard de référence soit 1 atm (J.mol⁻¹),
- μ_{O_2} est le potentiel chimique d'oxygène dans le gaz en équilibre thermodynamique avec le solide à la température considérée et à la pression P_{O_2} (J.mol⁻¹).

Les paramètres R , $P_{O_2}^\circ$ et $\mu_{O_2}^\circ$ étant constants, le potentiel d'oxygène est une fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

1.2.2 Impact du potentiel d'oxygène sur les propriétés du combustible

Le potentiel d'oxygène est un paramètre thermodynamique influençant (directement ou indirectement) de nombreuses propriétés essentielles du combustible, dont la maîtrise peut contribuer à l'amélioration de ses performances. En effet, il agit sur des propriétés comme la conductivité thermique, le comportement sous fluage, la densité, la vitesse de diffusion, le rapport O/U ainsi que sur le relâchement des gaz de fission [Ivanova, 2003]. De plus, comme nous l'avons vu plus haut, il joue un rôle important sur les risques d'interaction chimique entre le combustible et la gaine car il détermine la spéciation des gaz de fission corrosifs pour la gaine. Le potentiel d'oxygène conditionne également la microstructure du matériau.

Sous irradiation, la P_{O_2} varie avec le taux de combustion et la production relative des produits de fission [Lewis, 2012]. Elle va alors déterminer le taux d'interaction entre les produits de fission et la

gaine, l'état des produits de fission, leur interaction avec le combustible, leur contribution au gonflement, leur volatilité et leur redistribution. Elle influence également la pression de vapeur de nombreux composants du combustible.

De plus, comme il a été mentionné, en fonctionnement nominal, il se crée un fort gradient thermique dans la pastille, d'environ 500 – 600°C entre le centre et la périphérie de la pastille (**Figure 3**), pouvant atteindre 1500 – 2000°C en rampe de puissance. Compte-tenu du faible jeu pastille-gaine initial (0,1 mm), il suffit d'un faible gonflement pour l'annuler et contraindre la gaine mécaniquement. La gaine subit également des interactions de type thermo-chimie-mécaniques pouvant conduire à une rupture de gaine par corrosion sous contrainte [Baurens, 2014].

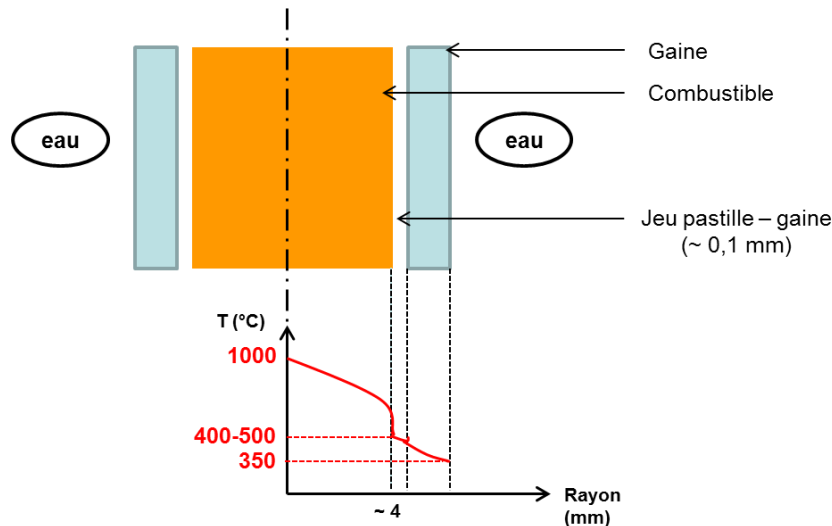


Figure 3 : Vue en coupe d'une pastille dans la gaine et gradient thermique (d'après [Guérin, 2008])

Le potentiel d'oxygène au sein du crayon détermine la valeur du rapport oxygène sur métal O/M du combustible (M représentant (U+PFs) pour UO_2 et (U+Pu+Am+PFs) pour le MOX), PFs représentant les produits de fission (non présents pour un combustible non irradié). Ce rapport est une propriété chimique essentielle des combustibles oxydes en irradiation car il détermine **la concentration en défauts ponctuels présents dans le matériau** [Bernache, 1993] et, par conséquent, il affecte toutes les propriétés du matériau contrôlées par la diffusion (croissance granulaire, fluage, conductivité thermique et relâchement des gaz de fission).

Ce rapport O/M ne doit pas être trop faible ($\text{O/M} > 1,98$) car la conséquence serait une conductivité thermique trop basse qui induirait un gradient thermique trop élevé en réacteur. A contrario, il ne doit pas non plus être trop élevé ($\text{O/M} < 2,01$) pour limiter la production de gaz de fission et donc le phénomène d'oxydation de la gaine. La **Figure 4** montre la forte variation du rapport O/U d'un combustible UO_2 avec la pression partielle d'oxygène. Pour un rapport O/U donné, la P_{O_2} augmente avec la température. Pour une température donnée, elle varie fortement avec le rapport O/M, notamment au voisinage de la stœchiométrie.

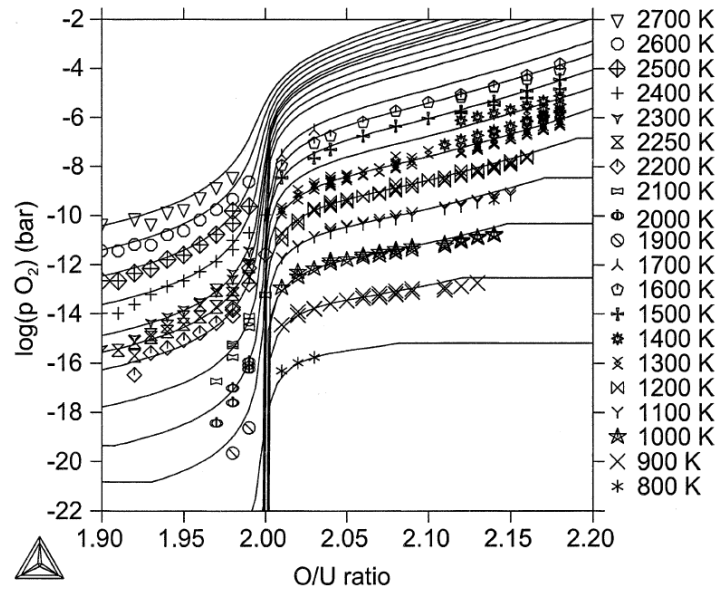


Figure 4 : Variation de la pression partielle d'oxygène près de la stœchiométrie ($O/U=2,00$) pour un composé UO_{2+x} non irradié à différentes températures [Guéneau, 2002]

Il ressort de cette analyse que **maîtriser le potentiel d'oxygène en réacteur apparaît d'une importance majeure dans l'optique d'améliorer voire de contrôler les performances du combustible.**

1.3 PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

L'amélioration du comportement du combustible nucléaire sous irradiation est fortement liée au contrôle des produits de fission réputés corrosifs vis-à-vis de la gaine et qui pourraient donc en limiter la durée de vie. Ainsi, dans un contexte d'augmentation de la durée de vie du combustible et de sa manœuvrabilité, maîtriser les effets néfastes des produits de fission menant à une corrosion de la gaine est fondamental. Les voies les plus prometteuses sont : soit limiter ou retarder le relâchement des gaz de fission, soit limiter la formation des phases réputées corrosives pour la gaine (Te_2 , TeI_2 ...) [Riglet, 2012 (2)].

Limitation du relâchement des gaz de fission

Une petite part (quelques %) des produits de fission générés en réacteur au sein du combustible s'échappe des pastilles sous forme gazeuse et induit une augmentation de la pression interne dans les crayons, accélérant ainsi leur vieillissement. Par exemple, en REP, les crayons fonctionnent sous une pressurisation interne d'hélium de 50 – 55 bars à 1000°C. Cette pression augmente jusqu'à 62 bars pour un taux de combustion de $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ soit une augmentation globale de la pression interne de l'ordre de 20 % [Riglet, 2010].

La production des gaz de fission varie selon les régimes de fonctionnement du réacteur. En effet, les mécanismes et les taux de relâchement des gaz de fission sont différents en régime stationnaire ou en

régime transitoire, mais aussi selon la température du combustible [Bourgeois, 1992]. Par exemple, en irradiation de base, avec une puissance ne dépassant pas $56,5 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ et une température ne dépassant pas 950°C , les taux de relâchement n'excèdent pas 2 % après cinq cycles d'irradiation. En rampe de puissance, pour un UO_2 standard de $23 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ soumis à une puissance en palier haut de 460 W.cm^{-1} pendant 12 h, la fraction de gaz relâchés peut s'élever à 16 %. Cette valeur augmente très rapidement avec le niveau de puissance [Nonon, 2006]. Les taux de relâchement des produits de fission doivent donc être maîtrisés afin de limiter l'augmentation de la pression interne des gaines.

Plusieurs solutions ont déjà été étudiées par le passé. Il est possible d'agir sur la conception des crayons, en augmentant par exemple la taille de la chambre d'expansion (plenum) permettant de contenir les gaz de fission relâchés [Abe, 2012]. Une autre voie étudiée depuis les années 90, consiste à fabriquer des pastilles combustibles présentant des capacités accrues de rétention des gaz de fission, l'objectif étant d'augmenter les taux de combustion des crayons combustibles en conservant des marges opérationnelles, comme par exemple vis-à-vis de la pression interne. Pour cela, des combustibles présentant une microstructure avec une taille de grains élevée ont été considérés. Cela permet d'accroître les distances de diffusion des gaz de fission dans le grain et retarde ainsi leur relâchement à l'extérieur de la pastille. Ce type de microstructure peut être obtenu par diverses techniques : frittage long, frittage oxydant ou au moyen de dopants introduits dans le combustible. Les résultats d'une étude antérieure [Bourgeois, 1992] ont ainsi montré que le chrome conduit à un grossissement granulaire dans UO_2 , dans des conditions de température et de P_{O_2} maîtrisées, sans modifier de manière rédhibitoire les autres caractéristiques spécifiées du combustible vierge (tenue mécanique, fluage...).

Limitation de la formation de phases réputées corrosives pour la gaine

Parmi les phases réputées corrosives, les espèces iodées (TeI_2 , I_x) sont suspectées être à l'origine des effets de corrosion sous contrainte observés sur les gaines combustible en Zircaloy lors des rampes de puissance [Lewis, 2012]. La spéciation de ces espèces étant dépendante de la P_{O_2} du matériau, l'objectif est d'en empêcher ou limiter la formation en contrôlant la P_{O_2} .

La thèse s'inscrit dans le cadre de cette solution : elle consiste à identifier un moyen de maîtriser par le contrôle de la P_{O_2} la spéciation des gaz de fission corrosifs afin d'en limiter voire annuler leur impact sur la gaine.

Comme évoqué précédemment, la P_{O_2} est un paramètre essentiel intervenant à tous les stades de la vie du combustible :

- Lors de la fabrication, il est techniquement difficile de maîtriser la P_{O_2} durant le frittage. En effet, dans les conditions industrielles actuelles, la P_{O_2} est fixée durant le frittage en contrôlant le rapport $\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ par humidification du gaz hydrogéné. Ce procédé n'est cependant pas totalement satisfaisant car le rapport $\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ est difficile à contrôler avec précision sur toute la durée du frittage, notamment durant les phases de chauffage et de refroidissement.
- Par ailleurs, il n'existe actuellement aucun moyen de contrôle de la P_{O_2} pendant l'irradiation, hormis le fait de contrôler le rapport O/M initial du combustible ainsi que la nature du gaz introduit dans les crayons. Pendant l'irradiation, la P_{O_2} est en fait contrôlée par la présence des produits de fission eux-mêmes. Ainsi, le retour d'expériences, en accord avec les calculs,

montre qu'en fonctionnement nominal, la P_{O_2} est contrôlée par le couple rédox (MoO_2/Mo). En effet, en réacteur, le molybdène, produit de fission en phase solide, peut se trouver simultanément sous ses formes métallique et oxyde [Matzke, 1995] et donc agir comme un tampon d'oxydo-réduction. Il est ainsi connu pour tamponner la P_{O_2} en fonctionnement nominal mais il n'est pas capable de tamponner la P_{O_2} en régime transitoire car sa capacité tampon est insuffisante. De plus, il place le potentiel d'oxygène dans un domaine qui stabilise les gaz corrosifs TeI_x [Desgranges, 2013], ce qui est défavorable à la tenue de la gaine.

Un des moyens d'amélioration, étudié dans ce travail, consiste alors à **contrôler in-situ la pression partielle d'oxygène grâce au pouvoir tampon d'oxydo-réduction d'un dopant introduit en phase solide dans le combustible**. Ceci permettrait de contrôler la P_{O_2} non seulement durant le frittage mais également en réacteur. Par ailleurs, le retour d'expériences du dopage d' UO_2 avec du chrome a montré des résultats encourageants quant à ce procédé pour le contrôle de la P_{O_2} d' UO_2 .

1.4 CONTROLE DE LA P_{O_2}

1.4.1 Méthodes de contrôle de la P_{O_2}

L'utilisation de systèmes oxydo-réducteurs est intéressante pour leur capacité à réguler la P_{O_2} et absorber ainsi les perturbations oxydantes et réductrices imposées au système. Un équilibre se crée grâce à un échange d'oxygène entre la phase oxydée et la phase réduite du couple rédox ce qui permet de fixer la P_{O_2} . Cet effet est appelé *effet tampon*. L'effet tampon d'un système rédox est indépendant des quantités de phases présentes, seule la présence simultanée des deux phases ou leur coexistence est nécessaire. Cependant, la *capacité tampon* d'un système rédox dépend non seulement des degrés d'oxydation des deux phases mais aussi de la quantité de métal présent dans le système. En effet, la capacité tampon correspond à la quantité d'oxygène maximale admissible au sein du système sans modification de l'effet tampon.

Les méthodes utilisables pour maîtriser la P_{O_2} pendant un processus mettent en jeu :

- soit des tampons gazeux ; les plus utilisés et dans des domaines très variés (nucléaire, minéralogie...),
- soit des tampons solides. Courante dans le domaine des matériaux naturels, cette technique n'a jamais été mise en œuvre industriellement dans le domaine des matériaux nucléaires pour la fabrication de pastilles combustibles ou le contrôle de la P_{O_2} en réacteur.

1.4.1.1 Tampons gazeux

Le contrôle de la P_{O_2} peut se faire par mélange de gaz oxydo-réducteurs ; le système est alors appelé tampon gazeux. Le principe est de mélanger deux gaz AO_x et AO_y ($y < x$) dans des proportions définies afin de fixer le rapport AO_x/AO_y et donc la P_{O_2} d'équilibre entre les deux espèces. Les

mélanges de gaz les plus souvent utilisés pour le contrôle de la P_{O_2} en fabrication du combustible sont H_2O/H_2 , CO_2/CO ou encore CO_2/H_2 [Harada, 1996], complétés le cas échéant par un gaz inerte (Ar). Le contrôle de la P_{O_2} en fabrication est donc obtenu par la maîtrise de l'atmosphère de balayage du four de frittage.

Les gaz oxydo-réducteurs peuvent être générés par voie électrochimique (solution souvent exploitée pour des synthèses minérales). Le principe est le suivant : l'électrolyse de l'eau génère de l'hydrogène gazeux qui est mélangé avec de la vapeur d'eau ou un autre gaz (argon, azote...). La P_{O_2} est alors contrôlée via une sonde O_2 d'électrolyte solide et ajustée en régulant le courant d'électrolyse appliqué [Sato, 1970].

Les tampons gazeux présentent cependant deux inconvénients importants. Le premier est que le rapport entre les deux gaz est parfois difficile à contrôler industriellement. En effet, s'il est relativement aisé de fabriquer la composition atmosphérique souhaitée, la maintenir constante avec des variations les plus faibles possibles est plus complexe, particulièrement pour des applications industrielles [Etchegoyen, 2005]. Le deuxième inconvénient est que, même si la P_{O_2} peut être contrôlée pendant le frittage avec ce type de tampon, cela ne saurait être le cas en réacteur puisqu'il n'existe aucun moyen d'action à l'intérieur du crayon, hormis bien sûr la composition initiale du combustible et la nature du gaz de remplissage du crayon. Le contrôle de la P_{O_2} en réacteur étant la priorité des présents travaux, les tampons gazeux ne permettront pas de remplir les objectifs de notre étude.

1.4.1.2 Tampons solides

Lors de la fabrication du combustible, un tampon oxydo-réducteur pourrait être introduit comme dopant dans le matériau. S'agissant de combustibles nucléaires, nous pouvons distinguer deux types de tampons solides, selon leur origine [Riglet, 2012 (2)] : les tampons générés par la fission du combustible et les tampons apportés par des hétéro-éléments.

1.4.1.2.1 *Tampons générés par la fission du combustible*

Parmi les produits de fission générés en réacteur, certains participent à des systèmes oxydo-réducteurs susceptibles de tamponner la pression partielle d'oxygène dans une certaine plage de température. Ils ne sont cependant généralement pas satisfaisants dans les conditions réelles de fonctionnement. En effet, soit ils se situent en dehors du domaine de fonctionnement en P_{O_2} (systèmes $Cs_2MoO_4/Cs + MoO_2/Mo$), soit leur capacité tampon est insuffisante, soit leur réactivité aux basses températures est incertaine. Les familles des uranates (système tampon $BaUO_4/BaO$ détaillé au § 1.6.2) et des molybdates font partie de ces systèmes tampons. Les molybdates d'intérêt sont du type $XMoO_4/XO$ où X est un alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr) présentant une capacité tampon de 3 mol O. mol⁻¹ X. Ils ne se situent pas dans le domaine de corrosion sur toute la gamme de température (1000 – 2000°C), essentiel au contrôle de la pression partielle d'oxygène. Plus particulièrement, le couple $BaMoO_4/BaO$ semble être approprié en tant que remède à la corrosion des gaines. Il a en effet été reconnu pour déstabiliser partiellement l'espèce Cs_2MoO_4 en faveur de Cs_2Te , non corrosive vis-à-vis de la gaine.

Nous précisons que même si ces tampons sont générés par la fission du combustible, il est nécessaire néanmoins de doper la pastille au préalable pour ajuster la capacité tampon souhaitée. Le point positif est que l'élément ajouté n'est pas nouveau ; le risque de réactions secondaires indésirables en réacteur est donc minimisé et la retraitabilité (cycle du combustible) est connue.

1.4.1.2.2 Tampons apportés par des hétéro-éléments

Les tampons rédox solides peuvent aussi être apportés par des hétéro-éléments (ou dopants) sous forme oxyde dans le matériau dès la fabrication. Par hétéro-élément, nous entendons élément ne se trouvant pas initialement (ou du fait des fissions) au sein du combustible. Deux phases rédox d'un même matériau sont ajoutées au matériau combustible pour réaliser l'effet tampon. Ces hétéro-éléments peuvent présenter d'autres effets bénéfiques en plus de la régulation de la P_{O_2} . En effet, certains tel le chrome peuvent permettre, lors de la fabrication, une croissance cristalline des grains d' UO_2 pour augmenter les distances de diffusion des gaz de fission dans les grains et donc retarder leur relâchement.

Les tampons solides présentent deux avantages potentiels. Le premier est qu'ils sont susceptibles de faciliter le contrôle de la P_{O_2} pendant le frittage (en effet, a priori aucun mélange gazeux ne devra être maîtrisé). Le deuxième est que le contrôle de la P_{O_2} sera également effectif en réacteur, ce qui n'était pas le cas avec les tampons gazeux. Ce contrôle est possible car les dopants, incorporés dans les pastilles, seront toujours présents dans le combustible, que ce soit durant leur fabrication ou en réacteur.

Les difficultés potentielles de mise en œuvre des tampons solides résident dans :

- le risque d'une réaction indésirable avec l'élément introduit en fabrication ou pendant l'irradiation. Les tampons doivent alors être indifférents chimiquement au matériau combustible.
- une adéquation insuffisante avec la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium initial. En ajoutant un dopant, la stœchiométrie d' UO_2 pourrait changer ou au contraire la sur-stœchiométrie de la poudre UO_2 de départ serait susceptible de modifier les proportions initiales du tampon durant l'étape de fabrication. Il est alors important de trouver un bon compromis entre spécification du combustible et effet tampon. La reproductibilité est aussi importante pour la robustesse du procédé.

Dans le paragraphe suivant, un état de l'art de l'utilisation de ces tampons dans l'industrie est présenté.

1.4.2 Tampons solides dans l'industrie pour le contrôle de la P_{O_2}

Nous proposons dans cette partie un état de l'art des différents tampons utilisés dans l'industrie pour le contrôle de la pression partielle en oxygène afin de proposer un procédé de fabrication potentiellement transposable à l'industrie nucléaire.

Les résultats présentés récapitulent les moyens de contrôle, dans l'industrie, de la fugacité d'oxygène, notée f_{O_2} . La fugacité est un terme utilisé dans les mélanges gazeux. Elle a la dimension d'une

pression. Dans le cas d'un comportement non idéal, la fugacité d'un gaz (équivalent de l'activité pour les espèces solide ou liquide) est définie par le produit de la pression partielle du gaz par son coefficient de fugacité :

$$f_{O_2} = \gamma_{O_2} * P_{O_2} \quad \text{Équation 4}$$

où : f_{O_2} est la fugacité d'oxygène (atm),
 γ_{O_2} est le coefficient de fugacité.

Dans le cas présent, comme la P_{O_2} est très faible, nous pouvons considérer que $f_{O_2} = P_{O_2}$ ($\gamma_{O_2} = 1$). Contrôler la fugacité d'oxygène revient donc à contrôler la pression partielle d'oxygène. Ces exemples permettront également de mettre en évidence les domaines et les applications dans lesquels le contrôle de la P_{O_2} par tampons solides est mis en œuvre en milieu industriel.

1.4.2.1 Les différentes techniques

- Des études de Dai et al. [Dai, 2008 – Dai, 2009 – Dai, 2011] sur la conductivité électrique des roches terrestres décrivent des expériences sous fugacité d'oxygène contrôlée. Le contrôle in-situ de la fugacité d'oxygène est réalisé grâce à la présence d'un tampon solide externe (Mo/MoO₂, Fe/FeO ou Ni/NiO). Les poudres de métal et d'oxyde correspondants sont pressées et frittées pour former des électrodes tampons s'apparentant à des disques. Selon le montage expérimental (**Figure 5**), ces électrodes tampons sont accolées à l'échantillon pour permettre le contrôle de l'atmosphère dans son voisinage. Ces systèmes de contrôle de f_{O_2} grâce à la conductivité électrique ne sont cependant pas applicables, ni à notre étude, ni à une future application industrielle de fabrication de combustible. Ce qu'il faut retenir néanmoins de cette étude, c'est l'utilisation d'un tampon solide placé à proximité de l'échantillon pour contrôler l'atmosphère environnante.

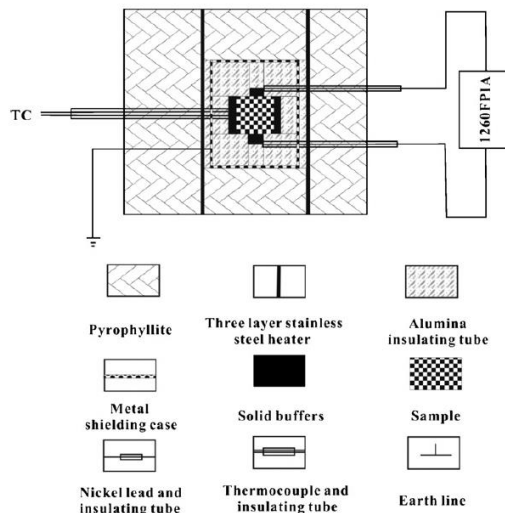


Figure 5 : Montage expérimental pour des mesures de conductivité électrique à pression et température élevées, et sous fugacité d'oxygène contrôlée [Dai, 2008]

- Une technique de régulation de la P_{O_2} utilisée dans plusieurs études, allant du contrôle d'expériences géologiques à la synthèse de polymorphes ou à l'étude de verre, met en jeu des tampons solides pulvérulents, composés d'un métal sous deux états d'oxydations différents. Parmi les tampons fréquemment utilisés, nous retrouvons Ni/NiO, Fe/FeO, Fe_3O_4/Fe_2O_3 , Co/CoO, Nb_2O_5/NbO_2 ou Cr_2O_3/Cr . Les tampons se trouvent soit dans des capsules en alliage d' $Ag_{60}Pd_{40}$ ou d'Au [Burkhard, 1995 – Taylor, 1992] soit dans des récipients en alumine [Bruno, 2012 – Khedim, 2008]. Les échantillons sont placés à proximité immédiate du tampon. Toutes les expériences menées au moyen de cette technique se déroulent en système fermé, comme le montre la **Figure 6**. Le contrôle de l'atmosphère est réalisé dans le système fermé grâce au tampon, appelé "getter" sur la figure. Ce montage, utilisé pour la formation de polymorphes α - et β - $NaFe_2O_3$, a permis de montrer que même s'il y a peu d'oxygène (impuretés résiduelles dans l'atmosphère gazeuse), la P_{O_2} est bien maintenue grâce à la présence du tampon.

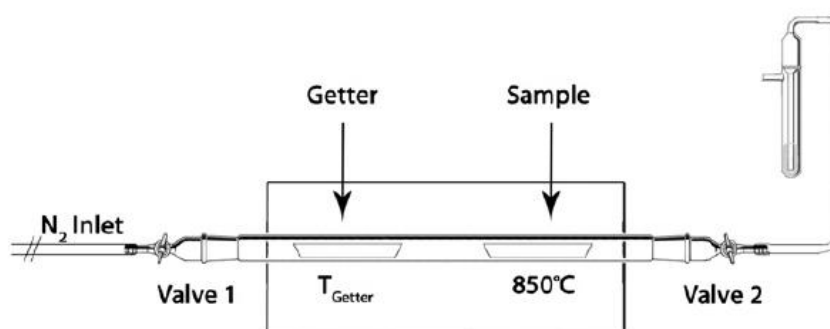


Figure 6 : Montage expérimental pour la synthèse de $NaFe_2O_3$ avec contrôle de la pression partielle d'oxygène [Bruno, 2012]

Dans la même catégorie, une étude réalisée dans le contexte des applications nucléaires traite de la corrosion du Zircaloy-4 par le tellure [Arima, 2002] sous différents potentiels d'oxygène. Le potentiel d'oxygène est contrôlé par un tampon (Nb_2O_5/NbO_2 , Cr_2O_3/Cr ou MoO_2/Mo) entre - 600 et - 430 $kJ.mol^{-1}$ à la température de 600°C. Le montage expérimental (**Figure 7**) met en œuvre un tube en silice. Le tampon constitué du métal et de son oxyde est placé sous l'échantillon de Zircaloy-4, contrôlant ainsi l'atmosphère entourant l'échantillon. Cette solution, où le produit doit être enfermé dans une capsule, n'est cependant pas directement transposable à une production industrielle.

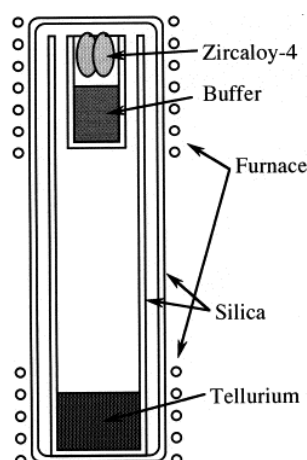


Figure 7 : Montage expérimental des essais de corrosion sur un échantillon de Zircaloy-4 mettant en œuvre un contrôle de la P_{O_2} [Arima, 2002]

Ces différents travaux mettent donc en jeu des expériences avec un "tampon externe" dans un système fermé (par opposition à un tampon in-situ). Or, un des aspects dont nous devons nous affranchir est bien de travailler en système complètement fermé en vue d'une potentielle industrialisation du procédé.

- Une étude [Giménez, 2006] réalisée dans le cadre du stockage en profondeur des déchets nucléaires utilise l'effet tampon de la roche d'olivine. La roche d'olivine, à forte teneur en FeO, est en effet capable de tamponner le potentiel d'oxygène et de fixer l'oxygène à un taux plus haut que les autres silicates. L'olivine possède de plus la capacité de retenir certains radionucléides. Un point important est qu'elle répond bien aux perturbations extérieures de potentiel rédox et donc l'équilibre chimique entre Fe(II) et Fe(III) se rétablit rapidement. Cette étude est particulièrement intéressante car elle démontre que l'olivine est capable de contrôler in-situ la P_{O_2} d'un stockage de déchets nucléaires et donc de réguler la spéciation et le relâchement des produits de fission.

- Un brevet japonais [Muromura, 1994] décrit un type de matériau nucléaire "autorégulé" en potentiel d'oxygène. Cette étude est celle qui se rapproche le plus de notre problématique. Pour améliorer la performance du combustible, du molybdène métallique est rajouté à une teneur spécifique dans du dioxyde d'uranium puis l'ensemble est fritté. Le molybdène est utilisé ici comme "getter" c'est à dire comme un consommateur d'oxygène, selon la réaction $Mo + O_2 = MoO_2$ afin de pallier l'augmentation du taux d'oxygène libre avec le taux de combustion. Ainsi, ce combustible nucléaire composé de deux états de phase coexistant du Mo permet le contrôle du potentiel d'oxygène à un niveau constant pendant la fission nucléaire. Nous verrons par la suite que le tampon (MoO_2/Mo) ne convient cependant pas pour limiter la corrosivité des gaz volatils générés par la fission (Cf. § 1.5.2).

1.4.2.2 Bilan

Il existe dans la littérature des applications des tampons solides pour réguler la P_{O_2} de processus chimiques (industrie du verre, géologie...), et notamment dans le domaine du nucléaire ; même si, à notre connaissance, aucune application nucléaire industrielle n'existe à ce jour dans le domaine de la fabrication du combustible. Les montages expérimentaux décrits dans ces études proposent des dispositifs similaires assurant la régulation ex-situ de la P_{O_2} . Le tampon, sous forme pulvérulente, est placé à côté de l'échantillon pour créer une atmosphère régulée. Cette méthodologie est particulièrement efficace en système fermé. Une application dans le cadre de la fabrication du combustible UO_2 et du contrôle du comportement thermochimique en réacteur nécessite alors quelques adaptations spécifiques. Le contrôle de la P_{O_2} de l'atmosphère de frittage ne peut en effet être réalisé en système totalement fermé en fabrication et le tampon doit être incorporé dans le matériau pour un contrôle in situ de la P_{O_2} en réacteur. Ces deux objectifs font l'objet de ce travail de thèse dans lequel nous souhaitons développer un procédé expérimental de fabrication de pastilles combustibles "autorégulées en P_{O_2} ", adaptable et compatible avec les contraintes spécifiques des fours de frittage et de préférence transposable industriellement.

Après avoir introduit la notion de pression partielle en oxygène et souligné son rôle essentiel sur le combustible, la suite de ce chapitre est consacrée à la recherche d'un dopant correspondant aux

attentes en terme de propriétés (thermique, mécanique, relâchement différé des gaz de fission...) et qui serait un candidat potentiel pour le contrôle in-situ de la Po_2 dans la gamme d'intérêt visée.

1.5 DETERMINATION DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT OPTIMISE DE POTENTIEL D'OXYGENE

Choisir le candidat le plus adapté à l'étude nécessite de déterminer dans un premier temps le domaine thermodynamique optimal de potentiel d'oxygène dans lequel la spéciation des gaz de fission sera maîtrisée. Le matériau combustible devra en outre posséder des propriétés d'usage répondant aux spécifications actuelles (microstructure, comportement thermomécanique...). Ce travail s'appuie sur des études concernant le contrôle du potentiel d'oxygène pour la maîtrise des performances des combustibles oxydes [Riglet, 2012 (2)].

1.5.1 Hypothèses de calcul

Les calculs thermodynamiques de cette étude ont été réalisés grâce au logiciel Factsage version 6.2 (Novembre 2010), avec les bases de données SGPS-SGTE (version 5.0, 2009) et ELEM FactSage elements (version FactSage 5.3). Avant de procéder à ces calculs pour déterminer le domaine de potentiel d'oxygène adéquat, il est nécessaire de définir certaines hypothèses, retenues par souci de simplification :

- Seules les phases majeures des produits de fission sont prises en compte. Les formes solubilisées des produits de fission ou adjuvants éventuels d' UO_2 ne sont pas pris en compte. Seules sont considérées leurs formes solide, liquide ou gazeuse.
- Les calculs sont tous rapportés à une mole d'uranium initial (avant irradiation).
- La température retenue pour les calculs est 1500°C car, d'après le retour d'expériences, c'est le domaine de température à partir duquel les effets d'oxydo-réduction ont été observés au cours de rampes de puissance, pour un combustible standard.
- Le taux de combustion, qui mesure la fraction du combustible nucléaire qui est consommé dans un réacteur nucléaire de type REP pour produire l'énergie, est égal à $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$. Cette valeur correspond à deux cycles d'irradiation, soit les conditions où l'interaction pastille-gaine est maximale.
- Les calculs sont réalisés en système fermé à volume constant (le volume considéré est le volume libre, mesuré expérimentalement, dans un crayon combustible irradié).
- Les données de base concernant les données caractéristiques du système chimique sont rapportées à un crayon combustible de géométrie REP standard. Elles sont reportées en **Annexe 1**.
- Tous les produits de fission sont susceptibles de réagir thermodynamiquement et instantanément (matière immédiatement disponible, donc transport de matière inexistant, cinétique de réaction infiniment rapide).

- La phase Cs_2Te est supposée stable sur tout le domaine de température (200 - 2000°C). Selon cette hypothèse, le tellure gazeux est immobilisé totalement sous forme $\text{Cs}_2\text{Te}_{(s,l)}$ dès que la teneur en césium libre devient suffisante.

1.5.2 Diagramme de prédominance des gaz de fission

Avec ces hypothèses de calcul, un diagramme représentant les profils de fugacité et la spéciation des gaz de fission corrosifs majeurs en fonction du potentiel d'oxygène est établi afin de déterminer le domaine de potentiel d'oxygène optimisé où l'impact des gaz de fission est minimum. Ce graphe représenté sur la **Figure 8**, établi pour une température de 1500°C et pour un taux de combustion de 30 GWj.t⁻¹ U, affiche la pression partielle des gaz de fission en fonction du potentiel d'oxygène.

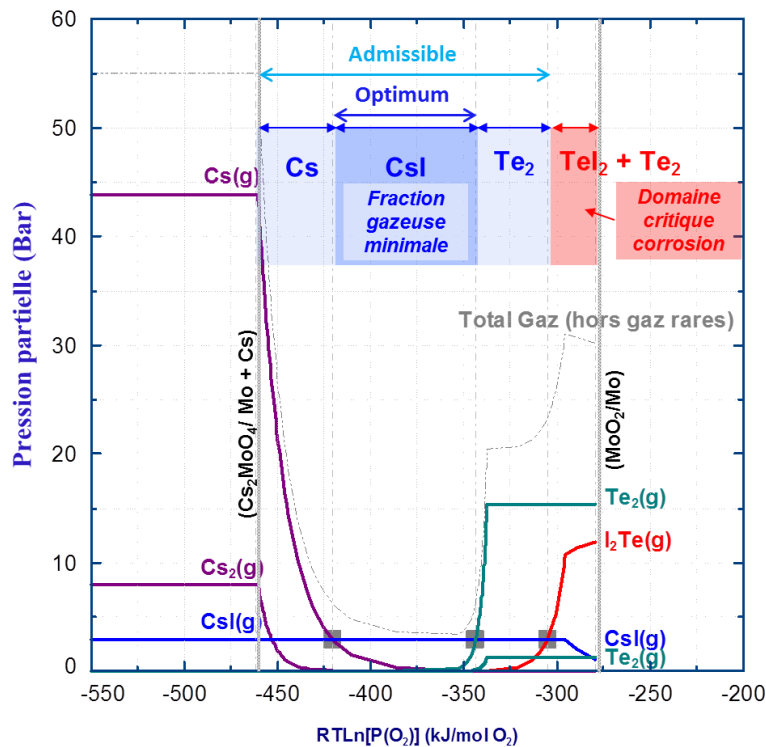


Figure 8 : Pression partielle et spéciation des gaz majeurs (hors He et Xe) dans un combustible UO_2 standard, irradié à 30 GWj.t⁻¹ U à 1500°C, en fonction du potentiel d'oxygène de fonctionnement [Riglet, 2012 (2)]

Ce diagramme montre bien que la spéciation des gaz de fission (Te, I et Cs) évolue fortement suivant le potentiel d'oxygène. En effet, les courbes exprimant la fraction gazeuse de chaque espèce mettent en avant des changements importants entre - 550 et - 200 kJ.mol⁻¹ O₂. Par exemple, la forme $\text{TeI}_{2(g)}$ de forte fraction gazeuse en condition nominale (tampon MoO_2/Mo) décroît fortement jusqu'à devenir nulle à partir de - 325 kJ.mol⁻¹ O₂. Au contraire, le césium $\text{Cs}_{(g)}$ n'est présent qu'en deçà de - 375 kJ.mol⁻¹ O₂. A partir de cette valeur, il augmente fortement pour se stabiliser vers - 462 kJ.mol⁻¹ O₂. L'origine de ces fortes variations provient de la déstabilisation de la phase Cs_2MoO_4 , qui se décompose en $\text{Mo}_{(s)} + \text{Cs}_{(l,g)}$, d'où un important dégagement de $\text{Cs}_{(g)}$ et une précipitation du molybdène métallique. Les formes $\text{Te}_{2(g)}$ et $\text{TeI}_{2(g)}$, présentes en majorité en milieu plus oxydant, sont alors déstabilisées au profit d'espèces riches en césium $\text{CsI}_{(l,g)}$, $\text{Cs}_2\text{Te}_{(s)}$ en équilibre avec du césium libre, CsI étant chimiquement plus stable que TeI_2 .

L'intervalle de fonctionnement en P_{O_2} du combustible pour les REP se situe donc entre le couple MoO_2/Mo ($- 278 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ à 1500°C) et le couple $Cs_2MoO_4/(Cs+Mo)$ ($- 460 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ à 1500°C). Cet intervalle de variation de potentiel d'oxygène se divise en quatre domaines qui correspondent successivement aux domaines de prédominance de " $Cs_{(g)}$ ", " $CsI_{(g)}$ ", " $Te_{2(g)}$ " et " $TeI_2 + Te_{2(g)}$ ". L'iode, élément à l'origine des effets de corrosion sous contrainte observés sur les gaines du combustible en Zircaloy en rampe de puissance, peut être présent sous deux formes : TeI_2 et CsI , TeI_2 étant la forme la plus corrosive. Le but est alors d'identifier les domaines stabilisant les espèces chimiques non corrosives, comme $CsI_{(g)}$, (limitation du risque de corrosion) et favorisant les phases condensées (limitation du relâchement gazeux). Pour se placer dans le domaine de fonctionnement optimisé de potentiel d'oxygène, deux critères sont alors imposés. Le premier critère, majeur, est que les espèces de ce domaine doivent être non corrosives vis-à-vis de la gaine. Le deuxième critère, secondaire, est que l'immobilisation des produits de fission doit être maximale. Les domaines de stabilité des gaz sont calculés en fonction de la température et de la P_{O_2} . Ils sont définis thermodynamiquement et à partir de là, les domaines correspondant aux critères sont délimités. Les zones interdites sont celles où le critère majeur n'est pas vérifié, les zones admissibles sont celles où seul le critère majeur est vérifié et les zones optimales sont celles où les deux critères sont vérifiés simultanément.

Suivant ces deux critères, les quatre domaines de prédominance " $Cs_{(g)}$ ", " $CsI_{(g)}$ ", " $Te_{2(g)}$ " et " $TeI_2 + Te_{2(g)}$ " peuvent être regroupés en trois zones : une zone optimale, une zone admissible et une zone critique, identifiées de trois couleurs différentes sur le graphe de la **Figure 8** :

- La **zone critique** (zone rouge : $- 306 < \Delta G(O_2) < - 279 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ à 1500°C), composée de TeI_2 et Te_2 , est à éviter car la fraction de gaz de fission corrosifs (TeI_2) y est maximale. Cependant, en fonctionnement nominal, c'est le molybdène (produit de fission) qui est présumé tamponner la P_{O_2} , imposée par le couple MoO_2/Mo qui se trouve dans cet intervalle. Le combustible évolue alors dans la zone défavorable vis-à-vis de la corrosion. L'espèce gazeuse $TeI_{2(g)}$ est donc la forme majoritaire de l'iode en fonctionnement nominal et aussi la forme la plus corrosive vis-à-vis du Zircaloy. Le domaine de prédominance de " $TeI_2 + Te_2$ " est donc la zone de potentiel la plus critique au regard de la corrosion de la gaine. Le critère majeur n'est alors pas vérifié, cette zone constitue le domaine critique

- La **zone optimale** (zone bleu foncée : $- 425 < \Delta G(O_2) < - 350 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ à 1500°C) est le domaine prédominant de la phase $CsI_{(g)}$, espèce gazeuse inerte vis-à-vis du Zircaloy. TeI_2 est absent et le césium libre excédentaire y est encore en faible quantité. Ainsi, le degré d'immobilisation des produits de fission est maximal : Te se trouve sous la forme condensée $Cs_2Te_{(s)}$ et Cs sous les formes $Cs_2MoO_{4(s,l)}$ et $Cs_2Te_{(s)}$. Ce domaine est alors défini comme le domaine thermodynamique optimum de fonctionnement du combustible car les deux critères sont vérifiés simultanément : la fraction gazeuse des gaz de fission corrosifs est minimale et l'immobilisation des produits de fission est maximale.

- Entre ces deux zones, une **zone admissible** (zone bleu ciel : $- 460 < \Delta G(O_2) < - 425 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ et $- 350 < \Delta G(O_2) < - 310 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ à 1500°C) peut être définie où seul le critère majeur est vérifié. En effet, même si l'immobilisation des produits de fission n'est pas maximale, il n'y a pas de risque de corrosion dans cette zone. La

fraction gazeuse des gaz de fission n'est pas minimale mais reste admissible compte tenu de sa faible contribution par rapport aux gaz inertes (Xe, Kr). Ce domaine constitue en fait une extension du domaine optimal : le potentiel d'oxygène est compris entre - 460 et - 310 kJ.mol⁻¹ O₂ à 1500°C. Dans les deux zones, encadrant le domaine optimum, les éléments prédominants sont Te_{2(g)} (côté oxydant) et Cs_(g) (côté réducteur).

Afin de considérer l'ensemble du domaine de température d'intérêt en réacteur, les domaines de prédominance des différentes espèces ont été étendus sur un plus grand intervalle de température (1000 – 2000°C), comme le montre la **Figure 9**.

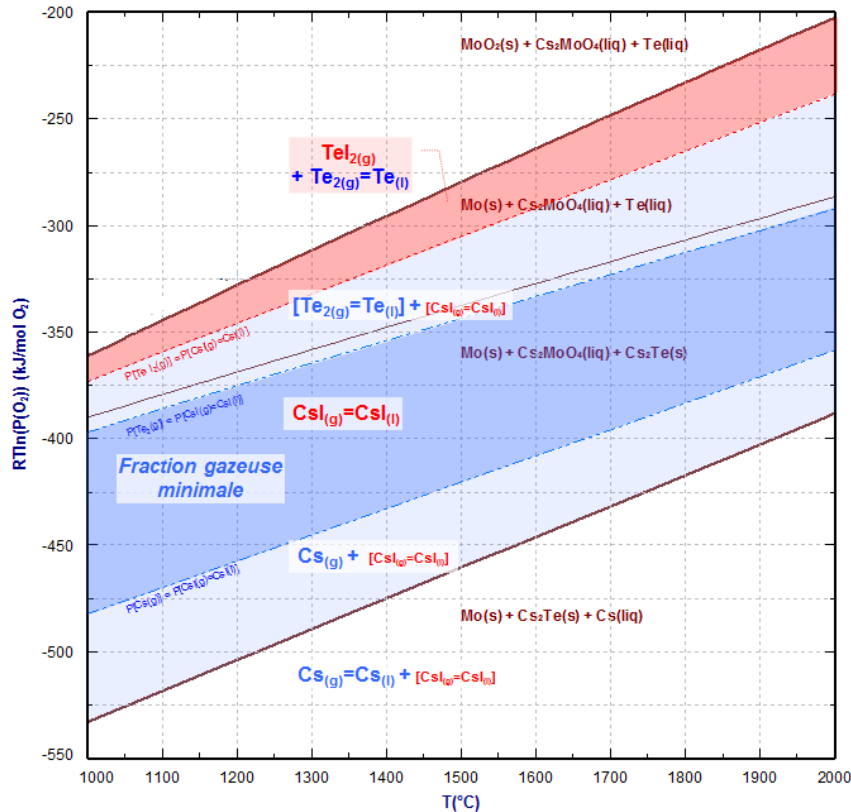


Figure 9 : Domaine de prédominance des gaz majeurs (hors He et Xe) dans un combustible UO₂ standard, irradié à 30 GWj.t⁻¹ U à 1500°C, sous perturbation réductrice, en fonction du potentiel d'oxygène de fonctionnement et de la température [Riglet, 2012 (2)]

Nous y retrouvons les trois zones avec la prédominance des différentes espèces :

- **critique** en rouge, avec la prédominance de TeI_{2(g)} et Te_{2(g)}.
- **optimale** en bleu foncé, avec la prédominance de la phase CsI_(g),
- **admissible** en bleu clair, avec du côté oxydant la prédominance de Te_{2(g)} et du côté réducteur la prédominance de Cs_(g).

1.5.3 Conclusion

Des calculs de prédominance des gaz volatils en fonction de la température et de la P_{O₂} ont été réalisés pour déterminer leur spéciation en fonction du potentiel d'oxygène de fonctionnement. Ces calculs ont

conduit à la délimitation de quatre domaines selon deux critères : la non corrosivité des espèces et l'immobilisation maximale des produits de fission. Le domaine retenu, répondant aux deux critères simultanément, est le domaine de prédominance du $\text{CsI}_{(g)}$.

Ce domaine thermodynamique optimal devrait être favorable à la fois à une limitation du risque de corrosion de la gaine (grâce à la seule présence de l'iode sous la forme $\text{CsI}_{(g)}$) et à une limitation de la quantité des gaz de fission susceptibles d'être relâchés à l'intérieur de la gaine (grâce à l'immobilisation maximale des produits de fission).

1.6 CHOIX DU SYSTEME TAMPON

Après avoir défini un domaine de fonctionnement optimisé de potentiel d'oxygène, il faut identifier les systèmes tampons susceptibles de tamponner la P_{O_2} dans ce domaine. Ce paragraphe décrit la démarche menant au choix final du dopant.

1.6.1 Critères de choix

Le dopant devra répondre à plusieurs critères pour pouvoir être utilisé en tant que tampon pour contrôler la pression partielle d'oxygène.

- Il doit être stable et actif dans le domaine de fonctionnement optimisé de potentiel d'oxygène sur un large domaine de température (400 – 2000°C).
- Le rôle du tampon rédox étant de maintenir le potentiel d'oxygène stable au cours du temps, ce dernier est caractérisé par sa capacité à tamponner le système, autrement dit à pouvoir résister aux variations de potentiel liées aux sollicitations auxquelles est soumis le combustible (température, taux de combustion). Cette capacité tampon doit être définie en fonction du taux de combustion à atteindre et elle est déterminée par la quantité d'oxygène maximale échangeable entre les phases oxydée et réduite ajoutées au système, sans modifier l'effet tampon. Elle dépend à la fois des degrés d'oxydation des phases en présence et de la quantité de métal présent dans le système. La réaction permettant de déterminer la capacité tampon d'un couple rédox MO_y/MO_x est alors :



où : $(y - x)$ est la capacité tampon (en $\text{mol O} \cdot \text{mol}^{-1} \text{M}$).

Dans nos conditions d'étude, soit pour un taux de combustion de $30 \text{ GWj} \cdot \text{t}^{-1} \text{U}$, la capacité tampon minimale à engager est de $0,008 \text{ mol O} \cdot \text{mol}^{-1} \text{U}$ à la fois en oxydation et en réduction. Cette quantité correspond à celle nécessaire pour réduire partiellement ou totalement les espèces oxydantes Cs_2MoO_4 , CeO_2 et MoO_2 générés par la fission de l'uranium (réduction de Cs_2MoO_4 en CsI , CeO_2 en CeO_3 et MoO_2 en Mo) afin d'imposer un potentiel de fonctionnement du combustible dans le domaine optimal défini précédemment, ce qui garantit une déstabilisation totale de la forme corrosive, TeI_2 , générée par la fission [Riglet, 2012 (2)].

- Un autre critère de choix important concerne les propriétés finales du combustible non irradié. En effet, le combustible dopé devra, après frittage, garder ses propriétés essentielles. Le combustible final devra satisfaire aux conditions suivantes :
 - Conditions majeures : réduction du relâchement des gaz de fission corrosifs et l'inhibition des effets de corrosion sous contrainte à l'interface pastille-gaine,
 - Conditions limitantes secondaires mais importantes (car potentiellement rédhibitoires) : point de fusion du matériau, conductivité thermique, propriétés mécaniques (fluage...) et gestion et retraitement du combustible usé. De plus, le matériau final doit garder une bonne transparence neutronique afin de ne pas ralentir les réactions de fission.
- Enfin, le dopant ne devra pas engendrer une contrainte trop importante pour la fabrication du combustible dopé au niveau industriel. Par exemple, polluer certains dispositifs ou modifier des étapes dans la fabrication du combustible pourraient être des inconvénients à la mise en œuvre industrielle.

1.6.2 Candidats potentiels

Après avoir exposé les critères à respecter, plusieurs candidats ont été sélectionnés : le chrome, le titane, le vanadium, le niobium et le baryum. Tous ces candidats sont des tampons apportés par des hétéro-éléments sauf le baryum qui est généré par la fission du combustible. Ces éléments ont déjà été étudiés dans la littérature comme dopant d' UO_2 , en liaison avec leur aptitude à favoriser la croissance granulaire d' UO_2 .

Le Chrome (système Cr – O)

Des études antérieures sur le chrome ont donné des résultats encourageants quant au contrôle de la Po_2 [Bourgeois, 1992]. Cependant, des problèmes de pollution du four ont été mis en évidence du fait de l'évaporation/sublimation du chrome à la température de frittage d' UO_2 (~ 1700°C). Un appauvrissement en chrome est observé en périphérie des pastilles, ce qui entraîne un grossissement granulaire limité à la zone corticale. Des solutions à ce problème ont été étudiées, comme placer un tampon externe [Sobanski, 2011], mais cette technique engendrerait une adaptation trop importante du procédé de fabrication classique pour une éventuelle mise en œuvre industrielle. Le chrome reste tout de même un bon candidat par rapport aux critères de choix puisqu'il présente trois systèmes rédox ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ et CrO/Cr) situés dans le domaine admissible de potentiel d'oxygène et il couvre un large domaine de température (1000 – 2000°C) (Cf. **Annexe 2 a**). La capacité tampon maximum de $3/2 \text{ mol O} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Cr}$ correspondant à celle du couple $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ est élevée. Cependant, d'après le retour d'expériences sur des échantillons UO_2 dopé chrome en rampe de puissance, les réactions d'oxydo-réduction du chrome ne semblent être activées thermodynamiquement qu'à partir de 1500°C. Ceci apparaît comme un point limitant car cette température est trop élevée pour contrôler la Po_2 sur tout le domaine de température de fonctionnement du combustible (600 – 2000°C).

Le Titane (système Ti – O)

Le système Ti – O présente deux systèmes rédox ($\text{TiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$ et $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}_2\text{O}_5$) capables de tamponner la P_{O_2} dans le bon domaine de fonctionnement pour un intervalle de température allant de 1000 à 1680°C (Cf. **Annexe 2 b**). Néanmoins, 1680°C reste une température trop basse pour un fonctionnement en réacteur en transitoire de puissance ; surtout qu'au-delà de 1700°C, la phase liquide Ti_4O_7 prédomine et le potentiel d'oxygène peut atteindre la zone critique. De plus, la capacité tampon maximale de ce système n'est que de $1/3 \text{ mol O.mol}^{-1} \text{ Ti}$, ce qui est assez faible.

Le Vanadium (système V – O)

Le système V – O ne présente qu'un seul système tampon $\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}$ acceptable selon nos critères (Cf. **Annexe 2 c**), avec une capacité tampon de $1/2 \text{ mol O.mol}^{-1} \text{ V}$. Ce tampon est actif dans la zone admissible sur un large domaine de température (1000 – 1800°C) mais il n'est actif dans la zone optimale qu'à partir de 1800°C.

Le Niobium (système Nb – O)

Le système Nb – O (**Figure 10**) présente deux systèmes rédox : $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ se situant dans la zone optimale et NbO_2/NbO se situant dans la zone admissible et ce sur tout l'intervalle de température d'intérêt (1000 – 2000°C). De plus, le niobium présente une capacité tampon maximale de $3/2 \text{ mol O.mol}^{-1} \text{ Nb}$, correspondant aux systèmes rédox $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2/\text{NbO}$. Le niobium remplit par conséquent les principaux critères requis. S'ajoutent à cela deux avantages supplémentaires :

- Les réactions d'oxydo-réduction du niobium sont susceptibles d'être activées thermodynamiquement dès 1000°C [Sawbridge, 1981]. Cette propriété est un avantage car elle permet de contrôler l'activité du niobium sur tout le domaine de température de fonctionnement du combustible,
- Le niobium présente une phase liquide dès 1500°C, température inférieure à la température de frittage (1700°C). Cette phase $\text{Nb}_2\text{O}_{5(l)}$ pourrait donc activer la croissance granulaire d' UO_2 , ce qui permettrait en fonctionnement de retarder le relâchement des gaz de fission (même si ce n'est pas l'objectif principal, cela constitue un avantage). En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe **2.1.5.3**, la présence d'une phase liquide pendant le frittage est susceptible de favoriser le grossissement granulaire.

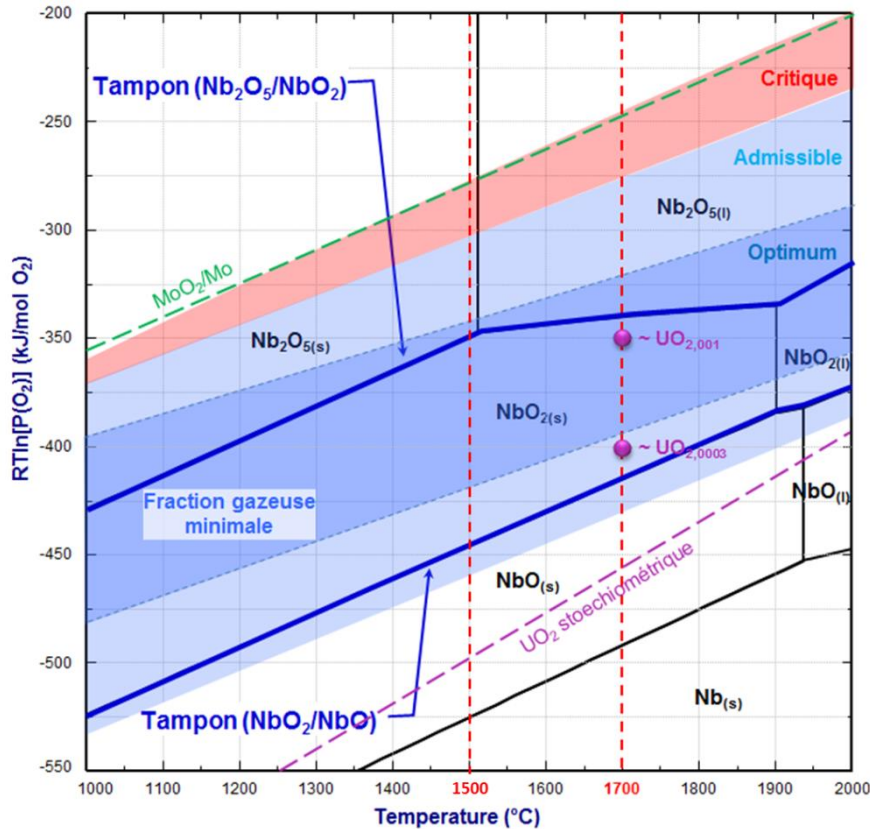


Figure 10 : Position des systèmes tampons du niobium par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux [Riglet, 2012 (2)]

La zone rouge représente le domaine interdit où les espèces volatiles sont corrosives, la zone bleu foncé représente le domaine optimal où les espèces volatiles ne sont pas corrosives et l'immobilisation des gaz de fission est maximale, et la zone bleu ciel représente le domaine admissible où il n'y a pas de risque de corrosion.

Le Baryum (système Ba – U – O)

Il s'agit d'un système potentiellement présent dans le combustible irradié, le baryum étant un produit généré lors de la fission nucléaire. L'intérêt serait donc ici de ne pas introduire d'élément exogène ce qui induit potentiellement moins de questions en termes de retraitement ou de perturbation neutronique. Le système Ba – U – O met en jeu le couple BaUO_4/BaO ayant une forte capacité tampon ($1 \text{ mol O} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ba}$). De plus, il est électro-chimiquement actif dans la zone optimale de potentiel d'oxygène et sur tout l'intervalle de température $1000 - 2000^\circ\text{C}$ (Cf. **Annexe 2 d**).

1.6.3 Choix du système tampon

Le tableau récapitulatif suivant (**Tableau 1**) compare les particularités de chaque couple M – O. Les capacités tampons de chaque couple redox ont été définies selon les réactions établies en **Annexe 3**.

Tableau 1 : Caractéristiques des couples M – O potentiels pour le contrôle de la P_{O_2}

Couples M-O	Systèmes rédox	$\Delta G(O_2)$, 1500°C (kJ.mol ⁻¹ O ₂)	Domaine de température (°C)	Capacité tampon (mol O.mol ⁻¹ M)	Section efficace (barn)
Cr – O	Cr ₂ O ₃ /Cr	- 453	1000 – 1650	1,5	3,05
	Cr ₂ O ₃ /CrO		1650 – 2000	0,5	
	CrO/Cr		1650 – 2000	1	
Ti – O	TiO ₂ /Ti ₄ O ₇	- 350	1000 – 1680	0,25	6,09
	Ti ₄ O ₇ /Ti ₃ O ₅	- 408		0,08	
V – O	V ₂ O ₃ /VO	- 439	1000 – 1800	0,5	5,08
Nb – O	Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	- 350	1000 – 2000	0,5	1,15
	NbO ₂ /NbO	- 443		1	
	Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ /NbO			1,5	
Ba – U – O	BaUO ₄ /BaO	- 386	1000 – 2000	1	1,1

Au vu de toutes ces caractéristiques, **le niobium a été retenu pour cette étude** comme meilleur candidat pour réguler la P_{O_2} sur tout l'intervalle de fonctionnement et de température, autant en fonctionnement nominal qu'en rampe de puissance. Le titane a été écarté pour sa faible capacité tampon, le vanadium aussi car il n'est réactif dans le bon domaine de fonctionnement qu'à haute température. Le chrome, même s'il reste un bon candidat, n'a pas été retenu du fait des problèmes de pollution des fours déjà observés lors de précédentes études. Enfin, le baryum n'est pas retenu, même s'il reste potentiellement un bon candidat en tant que système tampon, car l'existence de phase ternaire du Ba dans UO₂ (BaUO₄) complexifie l'interprétation des expériences. Nous avons préféré, dans le cadre de ces travaux de thèse, commencer par étudier un système plus simple (le niobium) pour permettre une démonstration a priori plus directe du principe.

Le dernier critère figurant dans le tableau est important vis à vis du comportement en réacteur. Il s'agit de la section efficace d'absorption des neutrons, représentant la probabilité de capture du neutron par une espèce. Ce critère définit la transparence neutronique de l'espèce, un combustible devant être le plus transparent possible aux neutrons. La section efficace s'exprime en barn (égal à 1.10^{-24} cm²). Le niobium remplit ce critère puisqu'il possède une section efficace relativement faible (1,15 barn) [Sears, 1992] ce qui n'en fait pas un poison neutronique trop pénalisant pour le combustible. En effet, la section efficace du niobium est très faible comparée à celles du xénon (23,9 barns) ou du césium (29,0 barns) qui sont eux considérés comme des poisons neutroniques. Pour comparaison, la section efficace du niobium est proche de celle du chrome (6,09 barns) qui a été mis en œuvre dans de nombreuses études antérieures [Nonon, 2006]. Les propriétés neutroniques du niobium ne sont donc pas rédhibitoires pour l'intégrer en tant que dopant dans le combustible.

1.6.4 Systèmes tampons du niobium

Le système Nb – O est présent sous trois degrés d'oxydation différents (+2, +4 et +5) dans le domaine de fonctionnement du combustible, sous les formes NbO, NbO₂ et Nb₂O₅. Sachant que la P_{O_2} peut être

contrôlée in-situ par la coexistence de deux phases à différents degrés d'oxydation, deux systèmes rédox sont susceptibles d'être utilisés pour le contrôle de la P_{O_2} : Nb_2O_5/NbO_2 et NbO_2/NbO d'après le diagramme d'Ellingham du niobium (**Figure 10**). Les propriétés de chaque système oxydo-réducteur du niobium sont présentées ci-après.

Tampon Nb_2O_5 / NbO_2

Le premier système tampon est le couple Nb_2O_5/NbO_2 . S'il présente l'avantage de se situer dans la zone optimale de fonctionnement, il possède cependant une capacité tampon assez faible (0,5 mol O.mol⁻¹ Nb). Il sera donc nécessaire d'ajouter une quantité de dopant plus élevée. Or, pour des raisons économiques et techniques, nous cherchons à incorporer les additifs en moindre quantité dans les pastilles combustibles. Une caractéristique de ce tampon est qu'il contient la phase liquide $Nb_2O_{5(l)}$ qui se forme à 1500°C. Il est donc possible d'obtenir des grains de grandes dimensions à une température compatible avec les paramètres du procédé de fabrication.

Tampon NbO_2 / NbO

Le deuxième système tampon est le couple NbO_2/NbO . Il se situe dans la zone admissible de fonctionnement et il présente une meilleure capacité tampon (1 mol O.mol⁻¹ Nb). Mais, bien que sa capacité tampon soit supérieure à celle du système précédent, il est possible que le grossissement granulaire soit moindre car le système ne présente pas de phase liquide. Ces deux effets risquent par conséquent de se compenser. Il est aussi à noter que l'équilibre de ce tampon se rapproche plus d' UO_2 stœchiométrique que le précédent. A 1700°C, le rapport O/U standard est théoriquement égal à 2,0003 donc très proche d' UO_2 stœchiométrique souhaité (la spécification pour le rapport O/U d'un UO_2 standard est égale à $2,000 \pm 0,010$). Notons cependant que le couple précédent (Nb_2O_5/NbO_2) reste une option possible car UO_{2+x} obtenu est proche d' $UO_{2,001}$.

Système $Nb_2O_5 / NbO_2 / NbO$

Afin de bénéficier des avantages des deux systèmes rédox précédents, il est aussi possible de considérer le système tampon global $Nb_2O_5/NbO_2/NbO$. Ainsi, dès que le premier système tampon Nb_2O_5/NbO_2 de capacité 0,5 mol O.mol⁻¹ Nb est consommé, le deuxième NbO_2/NbO de capacité 1 mol O.mol⁻¹ Nb peut prendre le relais. Seuls les deux composés du premier couple (soit Nb_2O_5 et NbO_2) sont ajoutés en quantités bien définies au début. Nous pouvons ainsi bénéficier d'une capacité tampon globale utile de 1,5 mol O.mol⁻¹ Nb, le couple Nb_2O_5/NbO_2 apportant 0,5 mol O.mol⁻¹ Nb et le couple NbO_2/NbO apportant 1 mol O.mol⁻¹ Nb. La capacité tampon est alors maximale. De plus, partant du système initial Nb_2O_5/NbO_2 , la possibilité d'obtenir des grains de grandes tailles lors de la fabrication est conservée. En revanche, avec ce système, la régulation de la P_{O_2} s'effectue sur une plage de valeurs et non pas à une valeur unique. En effet, le potentiel d'oxygène n'est plus stabilisé, il peut varier entre les valeurs limites maximale imposée par Nb_2O_5/NbO_2 et minimale imposée par NbO_2/NbO . Cependant, cela ne constitue pas un problème car nous restons dans le domaine admissible. Ce dernier système, composé de trois espèces, possède donc une particularité : la P_{O_2} peut être stabilisée à deux niveaux en fonction des sollicitations oxydo-réductrices du milieu.

- ⇒ Pour ce travail, le système $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2/\text{NbO}$ ne sera pas étudié car il nous a semblé préférable d'étudier tout d'abord les systèmes rédox individuellement avant de coupler les deux, afin d'identifier spécifiquement les effets induits par chaque état de valence sur les propriétés du matériau. **Les deux couples rédox $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO seront donc considérés dans le cadre de ce travail de thèse.**

1.7 DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE

Sous irradiation, le combustible UO_2 subit des modifications physico-chimiques dégradant ses propriétés. Pour augmenter sa durée de vie, une solution consiste à empêcher en réacteur la formation d'espèces corrosives pour la gaine. Pour se faire, l'approche adoptée est de contrôler in-situ le potentiel d'oxygène pour stabiliser les espèces des produits de fission chimiquement non réactives. Le relâchement des gaz de fission peut être maîtrisé simultanément. Le concept innovant de cette étude consiste à doper le combustible nucléaire avec un tampon rédox solide. Les tampons rédox sont en effet connus pour leur capacité à réguler la pression partielle d'oxygène et absorber les perturbations oxydo-réductrices imposées au système. Le dopant, présent sous deux degrés d'oxydation, sera ainsi capable de fixer l'équilibre thermodynamique et de réguler la P_{O_2} . **L'objectif est donc de développer un procédé optimisé pour fabriquer un combustible UO_2 dopé avec un tampon rédox solide, sans affecter les propriétés d'usage du combustible.**

Le niobium présente des caractéristiques optimales pour le contrôle de la P_{O_2} , ainsi que des propriétés annexes intéressantes (activation des réactions rédox dès 1000°C , grossissement granulaire d' UO_2 possible). **L'objectif principal de cette thèse est donc de mettre en évidence l'effet tampon afin de valider le principe de contrôle in-situ de la P_{O_2} de fonctionnement dans le combustible par l'ajout d'un tampon oxydo-réducteur à base de niobium.**

Deux autres axes d'études sont associés de cet objectif. Le premier consiste à **proposer un procédé de fabrication optimisé permettant d'obtenir un combustible répondant aux spécifications usuelles du combustible REP**. L'obtention de pastilles dopées finales denses est en effet essentielle d'une part pour les besoins de l'étude mais également pour que ce procédé soit potentiellement industrialisable.

Enfin, l'amélioration des **connaissances de base sur le système Nb – U – O** est essentielle à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Chapitre 2 : Le combustible UO_2 , seul ou dopé

2.1	LE DIOXYDE D'URANIUM	41
2.1.1	Structure et propriétés.....	41
2.1.2	Le système binaire U – O	43
2.1.3	Spécifications liées au combustible UO_2	44
2.1.4	Procédé de fabrication	45
2.1.5	Le frittage	47
2.1.5.1	Procédé de frittage [Hemati, 2011 – Bernache, 2005].....	47
2.1.5.2	Paramètres influents du frittage	48
2.1.5.3	Frittage en présence d'une phase liquide	52
2.2	ÉTUDES ANTERIEURES SUR LE DOPAGE AU CHROME	53
2.2.1	Le chrome comme activateur de croissance cristalline	53
2.2.2	Le chrome comme tampon oxydo-réducteur.....	54
2.2.2.1	Contrôle in-situ de la pression partielle d'oxygène.....	54
2.2.2.2	Contrôle ex-situ de la P_{O_2} (tampon externe)	55
2.3	CONNAISSANCES SUR LE COMBUSTIBLE UO_2 DOPE NIOBIUM	56
2.3.1	Le système binaire Nb – O	56
2.3.2	Le système ternaire U – Nb – O	57
2.3.3	Solubilité du niobium dans UO_2	58
2.3.4	Influence du niobium sur les propriétés d' UO_2	60
2.3.4.1	Influence sur la taille de grains.....	60
2.3.4.2	Influence sur la densité finale	61
2.3.4.3	Influence sur le taux de fluage	61
2.3.4.4	Influence sur la conductivité électrique	62
2.3.4.5	Thermodynamique de U – O et U – Nb – O.....	62
2.4	CONCLUSION	63

Chapitre 2 : Le combustible UO_2 , seul ou dopé

Dans le cadre de ce travail de recherche, il est important de présenter à la fois le combustible UO_2 standard et ce matériau lorsqu'il est dopé, afin de mettre en exergue les améliorations apportées par le dopage. Ce chapitre propose donc dans un premier temps une revue sur le combustible standard non dopé. L'élaboration du composé UO_2 est présentée avec l'évaluation des paramètres impactant ses propriétés finales. Dans un second temps, l'oxyde UO_2 dopé, avec les éléments chrome ou niobium, est décrit, en exposant plus en détails les connaissances relatives au dopage du dioxyde d'uranium par le niobium.

2.1 LE DIOXYDE D'URANIUM

2.1.1 Structure et propriétés

Structure cristallographique

Le dioxyde d'uranium est un cristal ionique présentant une structure cristalline de type fluorine (CaF_2) (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) avec un paramètre de maille $a = 0,547 \text{ nm}$. Les atomes d'uranium U^{4+} forment un sous-réseau Cubique Faces Centrées (CFC) où les anions d'oxygène O^{2-} occupent les sites tétraédriques. La maille élémentaire d' UO_2 peut être décrite d'une façon différente : les atomes d'oxygène forment un sous-réseau cubique simple dans lequel les cations métalliques d'uranium occupent un site octaédrique sur deux consécutifs [Noirot, 2012] (Figure 11).

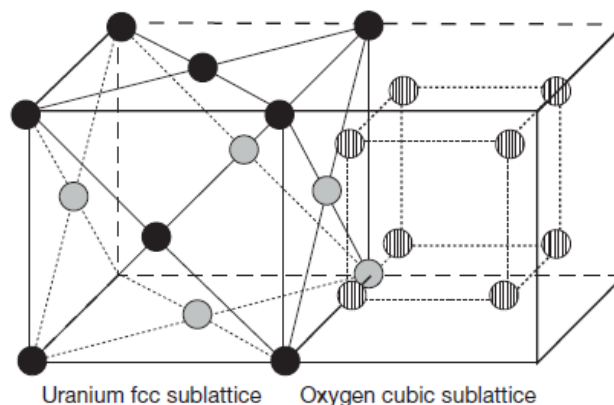


Figure 11 : Structure cristallographique d' UO_2 [Guéneau, 2012] avec à gauche le sous-réseau cubique faces centrées de l'uranium et à droite le sous-réseau cubique simple d'oxygène

Propriétés générales

Le dioxyde d'uranium possède une densité théorique de 10,95. Il présente une température de fusion élevée, $T_f = 2847^\circ\text{C}$, qui lui permet de présenter de bonnes propriétés mécaniques aux températures élevées (jusqu'au moins 2300°C) lorsqu'il est sous forme céramique. Il résiste aussi aux fortes radiations, propriété essentielle à sa tenue en réacteur. Il présente une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau, ce qui est intéressant respectivement pour la fabrication et en cas de rupture de gaine. Cependant, le dioxyde d'uranium est un matériau présentant une faible conductivité thermique, de l'ordre de $4,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 700°C [Michel, 2011]. Cette dernière diminue pour atteindre un minimum vers 1700°C puis augmente pour des températures plus élevées (**Figure 12**). C'est un inconvénient car cette propriété détermine la capacité à évacuer la chaleur générée par la fission du combustible. En effet, plus la conductivité thermique est faible, plus le gradient thermique au sein de la pastille sera élevé et en conséquence plus les contraintes au sein du matériau seront grandes. Et comme nous l'avons mentionné précédemment, ce gradient thermique est d'environ 500°C , au sein de la pastille entre le bord et le centre en régime nominal (Cf. § 1.1.4), et peut atteindre 1500°C en rampe de puissance. Toutefois, le dioxyde d'uranium reste le combustible nucléaire de référence.

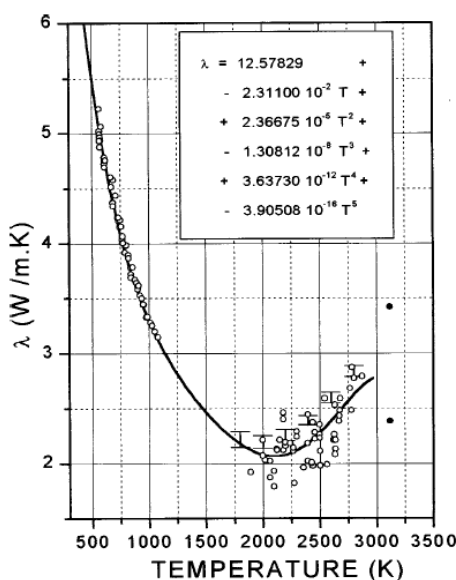


Figure 12 : Évolution de la conductivité thermique d'UO₂ en fonction de la température
[Ronchi, 1999]

Ecart à la stœchiométrie d'UO_{2±x}

Le dioxyde d'uranium UO_{2±x} accepte de grands écarts à la stœchiométrie ($0 \leq x \leq 0,25$), correspondant à différents types de défauts structuraux. Une forte sur-stœchiométrie est facilement atteinte tandis que les fortes sous-stœchiométries sont moins courantes. La sur-stœchiométrie est due à des interstitiels d'oxygène (ou des lacunes d'actinides comme l'uranium) alors que la sous-stœchiométrie est due à des lacunes d'oxygène (ou des interstitiels d'actinides comme l'uranium). Ces défauts entraînent alors des modifications du réseau cristallin (et donc des paramètres de maille [Guéneau, 2012]) qui font varier la stœchiométrie du composé. Les propriétés du combustible (fluage, conductivité thermique...) sont alors fortement influencées par ces écarts à la stœchiométrie [Noirot, 2012].

2.1.2 Le système binaire U – O

Le diagramme de phase binaire U – O (**Figure 13**) montre la présence d'autres phases oxydes associées à l'uranium : U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈ et UO₃. En effet, l'uranium existe sous différents degrés d'oxydation : +3, +4, +5 et +6. Notons aussi qu'UO₂ peut être sur-stœchiométrique dès la température ambiante. Ce diagramme met également en avant l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le rapport O/U. La variation est d'autant plus importante que la stœchiométrie est proche de 2,00 (**Figure 13 b**).

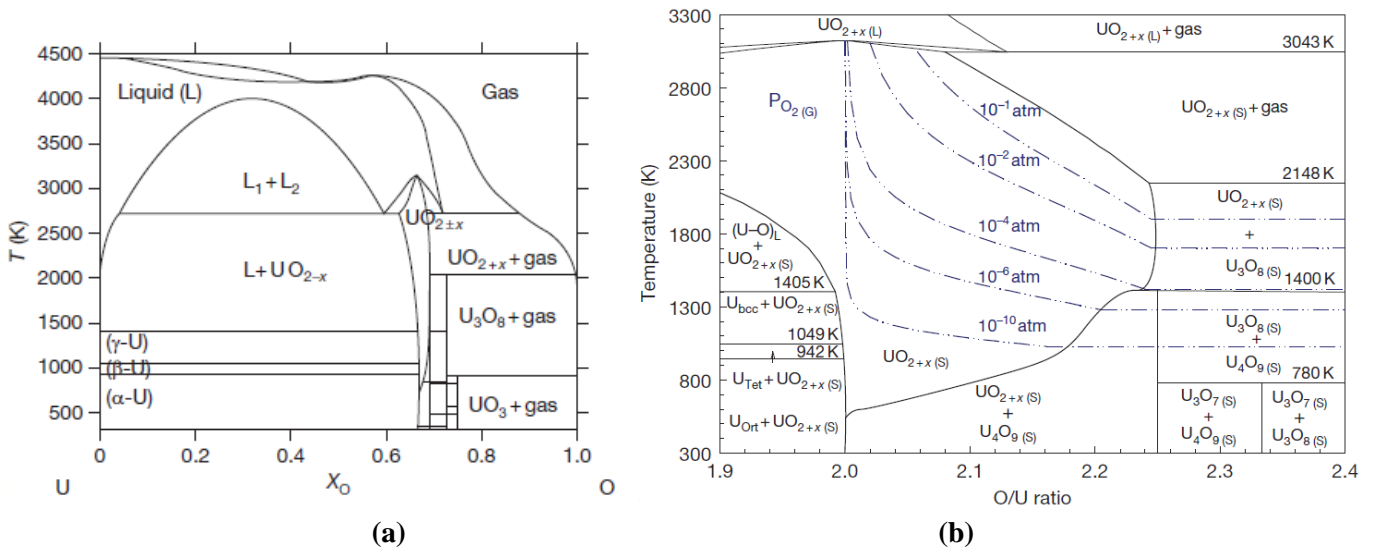


Figure 13 : Diagramme de phase binaire U – O (a) [Guéneau, 2012] (b) agrandissement autour de la zone stœchiométrique (O/U=2,00) avec des lignes isobares de pression partielle d'oxygène [Lewis, 2012]

Oxydation d'UO₂

Le dioxyde d'uranium UO₂ subit différentes étapes d'oxydation avant d'atteindre la phase stable U₃O₈ [Rousseau, 2006]. Tout d'abord, UO₂ commence par incorporer de faibles quantités d'oxygène dans sa maille cristalline et forme le composé sur-stœchiométrique UO_{2+x}. La structure cristalline reste inchangée mais le paramètre de maille diminue avec l'incorporation d'oxygène [Bricout, 2012]. La première transformation est celle d'UO₂ en U₄O₉ (superstructure cristalline quadruple fluorine, qui est une structure cubique liée à celle d'UO₂). Ce dernier composé se transforme ensuite en U₃O₇ (structure cristalline quadratique). La dernière transition correspond au passage d'U₃O₇ à U₃O₈ (structure orthorhombique). La transformation d'UO₂ en U₃O₈ se traduit par une augmentation de volume de 36 %.

UO₂ subit donc plusieurs changements cristallographiques pendant son oxydation avec l'évolution suivante :



Ces transitions successives ne prennent place, en fait, que dans un domaine de température inférieur à environ 520°C, d'après le diagramme de phase U – O (**Figure 13**). Au-dessus de cette température, les phases U₃O₇ puis U₄O₉ ne sont plus rencontrées. (**Figure 13 b**).

Le graphe de la **Figure 14** permet, lui, de visualiser l'évolution cinétique de ces transitions lorsqu'elles sont toutes présentes (T < 520°C).

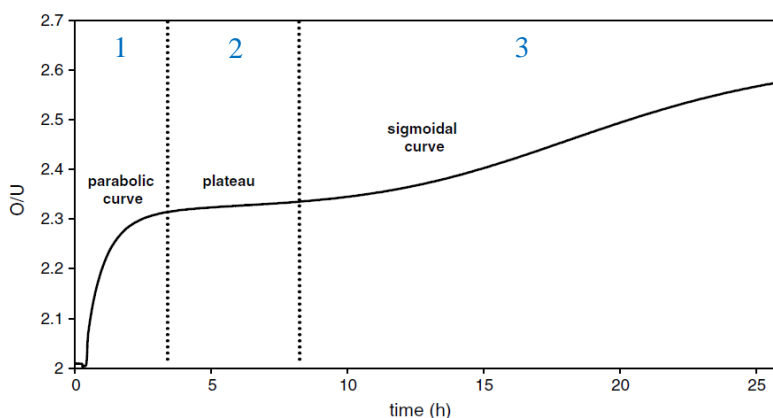


Figure 14 : Courbe thermogravimétrique pendant l'oxydation d'UO₂ en U₃O₈ à 250°C sous air (0,2 atm O₂) [Rousseau, 2006]

Le stade 1 correspond à la formation des composés intermédiaires U₄O₉/U₃O₇. Puis un plateau est observé (stade 2) avant la formation de la phase U₃O₈ correspondant au stade 3.

Il est important de préciser que la formation d'une couche uniforme d'U₃O₇, sur la surface d'un échantillon d'UO₂, peut entraîner une fissuration de celle-ci [Desgranges, 2010]. Ces fissures créées au niveau de l'interface UO₂/U₃O₇ sont dues à l'apparition de contraintes thermomécaniques et de variations de concentration en oxygène car la couche d'U₃O₇ présente des domaines avec plusieurs orientations cristallines. Une fissuration apparaît ensuite lors de la formation d'U₃O₈.

2.1.3 Spécifications liées au combustible UO₂

Un matériau combustible doit répondre à un certain nombre de critères essentiels, indispensables à son bon fonctionnement en réacteur. Il doit présenter une bonne stabilité géométrique sous irradiation et en température ainsi qu'une conductivité thermique satisfaisante. Sa température de fonctionnement en réacteur doit être assez éloignée de sa température de fusion. Il doit posséder de bonnes propriétés thermomécaniques pour résister aux contraintes mécaniques et thermiques élevées qui apparaissent en réacteur. Le combustible doit également être compatible chimiquement avec les matériaux environnants (comme la gaine) pour limiter les risques de corrosion pouvant conduire à des ruptures de gaine. Enfin, il doit présenter une bonne aptitude au retraitement par les procédés industriels actuels.

Le combustible doit ensuite satisfaire à des spécifications techniques précises afin de rester compatible avec les contraintes géométriques et les conditions de fonctionnement imposées dans les REP. Les spécifications industrielles liées aux pastilles UO₂, combustible de référence pour les REP, sont développées ci-après.

Les pastilles de dioxyde d'uranium doivent respecter une géométrie cylindrique précise avec un diamètre de $8,192 \pm 0,012$ mm et une hauteur de $13,46 \pm 1,27$ mm (**Figure 15 a**). Chaque face plane des pastilles possède un chanfrein pour faciliter l'introduction des pastilles dans la gaine. Chaque extrémité des pastilles dispose d'un évidement ou "dishing" dont le but est de compenser la déformation différentielle entre le centre et la périphérie [Guérin, 2008]. Il permet ainsi de limiter le contact mécanique d'interface entre deux pastilles. Cet évidement constitue également un volume de rétention pour les gaz de fission.

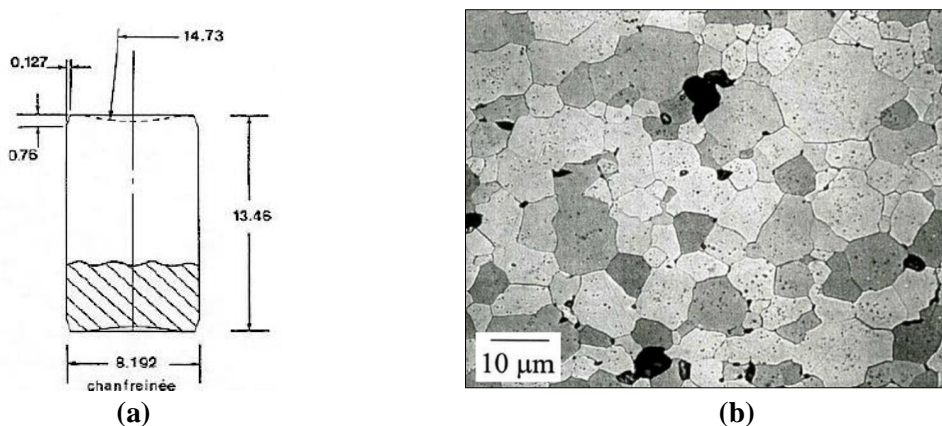


Figure 15 : a) Spécifications dimensionnelles (en mm) d'une pastille UO₂ destinée aux REP [Ruste] et b) Micrographie d'une pastille UO₂ après attaque chimique [e-den, 2008]

Les pastilles d'UO₂ standard doivent atteindre une densité d'au moins 95 % de la densité théorique et présenter une taille de grains de l'ordre de 10 μm avec des grains équiaxes (**Figure 15 b**). Il est nécessaire que la porosité soit majoritairement fermée car une porosité ouverte risquerait d'avoir des conséquences néfastes sur la conductivité thermique et le relâchement des gaz de fission. De plus, la présence de porosité ouverte après fabrication signifierait que l'étape de frittage n'est pas terminée et que la pastille ne serait pas stable dans son état final et risquerait donc de se densifier en réacteur [Guérin, 2008].

Dans les REP, la stœchiométrie spécifiée d'un combustible UO₂ est égale à $2,000 \pm 0,010$. En effet, il faut éviter la sur-stœchiométrie susceptible d'oxyder la gaine.

D'autres paramètres tels que la teneur en impuretés et en humidité, l'état de surface ou la composition isotopique sont également spécifiés.

Il ressort de cette analyse que les pastilles d'UO₂ doivent présenter une microstructure ainsi qu'une stœchiométrie parfaitement contrôlées. Le frittage est une étape particulièrement importante pour la maîtrise de ces propriétés. Nous allons alors nous intéresser à la fabrication du combustible et en particulier aux paramètres de frittage qui déterminent plusieurs des propriétés finales du combustible vierge.

2.1.4 Procédé de fabrication

Les pastilles d'UO₂ sont élaborées classiquement par un procédé de métallurgie des poudres à partir d'une poudre d'oxyde d'uranium enrichi (de 3 à 5% d'U²³⁵ pour les REP). Plusieurs étapes sont nécessaires afin d'obtenir des pastilles frittées répondant aux spécifications : traitement de la poudre, granulation, mise en forme, frittage et rectification [Guérin, 2008].

- La *préparation des poudres* consiste en des opérations de broyage et mélange. Elle a pour but d'obtenir les caractéristiques granulométriques souhaitées en cassant des agglomérats ou agrégats (ce qui peut influencer la frittabilité). Il est aussi possible d'ajouter un lubrifiant (le stéarate de zinc est le plus souvent utilisé) pour améliorer la mise en forme des comprimés.

- La *granulation mécanique* est souvent nécessaire afin d'obtenir un meilleur écoulement de la poudre, caractéristique importante pour remplir convenablement les matrices des presses de pastillage industrielles. Cette étape consiste à précompacter la poudre sous une faible pression (≤ 100 MPa) puis à la concasser grossièrement avant de réaliser un tamisage-forçage pour limiter la taille maximale des particules à une valeur inférieure à environ 0,5 mm. Du lubrifiant peut à nouveau être ajouté aux granulés en vue de l'étape de mise en forme.
- Le granulé est ensuite *mis en forme* par pressage uni-axial afin d'obtenir des comprimés dits "crus" ou "verts" atteignant des densités de 55 à 65 % de la densité théorique. Lors de cette étape, la forme cylindrique est obtenue et les comprimés présentent une tenue mécanique suffisante pour être manipulés en industrie. Le schéma de la **Figure 16** décrit les étapes d'un cycle de pressage au moyen d'une presse à matrice flottante : les granulés sont comprimés dans une matrice cylindrique grâce à l'effet conjugué du poinçon supérieur et du déplacement de la matrice pendant la compression. Pour les étapes 5 et 6, une pression de maintien de l'ordre de 10 % de la pression de mise en forme doit être conservée pendant l'extraction du comprimé hors de la matrice.

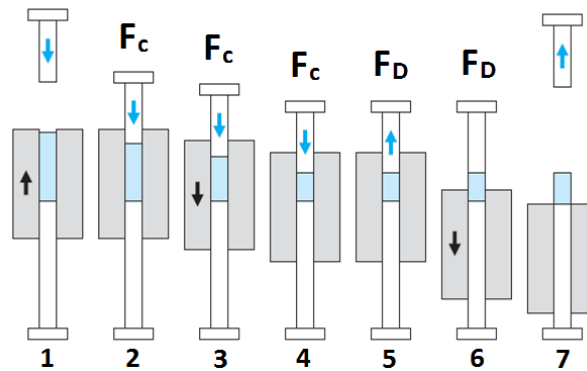


Figure 16 : Schéma d'un cycle de pressage d'une pastille combustible (presse à matrice flottante)
[Guérin, 2008]

F_c : Force de compaction ; F_D : Force de démoulage ; les flèches représentent les déplacements

- Le *frittage* a pour objectif de densifier les pastilles pour les consolider jusqu'à atteindre au moins 95 % de la densité théorique. Cette opération est réalisée dans un four à environ 1700°C pendant quelques heures (généralement 4 h). La présence d'hydrogène dans l'argon (environ 5 % volumique d'H₂) dans le four établit une atmosphère réductrice qui permet de garantir un rapport O/U final proche de $2,000 \pm 0,010$ tel que spécifié. Lors de cette étape, les pastilles acquièrent leur solidité et leur densité définitives. Cette étape permet d'obtenir une pastille dense, possédant une bonne résistance mécanique et une microstructure présentant une taille de grains pouvant aller d'environ 10 μm à plus de 100 μm (avec ajout de dopant).
- La cylindricité des pastilles est dégradée lors du passage de l'état cru à l'état fritté du fait des gradients de densité induits au sein du comprimé lors du pressage, et entraînant la déformation en "diabolo" pendant la densification [ASN, 2013]. Une opération de *rectification* est alors nécessaire pour restaurer la géométrie cylindrique des pastilles. Les pastilles sont placées entre deux rouleaux d'une rectifieuse (**Figure 17**) et par abrasion, la géométrie cylindrique est retrouvée. En même temps, la dimension du diamètre peut être calibrée précisément afin de respecter les spécifications ($8,192 \pm 0,012$ mm).

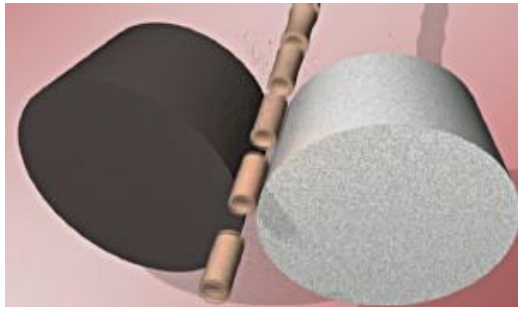


Figure 17 : Principe de rectification des pastilles combustibles [ASN, 2013]

2.1.5 Le frittage

Pour la fabrication des pastilles d'UO₂, quelques rappels généraux sur le frittage sont donnés dans les paragraphes suivants.

2.1.5.1 Procédé de frittage [Hemati, 2011 – Bernache, 2005]

Le frittage est une consolidation sous l'action de la chaleur d'un matériau initialement granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Cette consolidation est le plus souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique et une diminution de la porosité. Le frittage permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement et thermiquement.

L'évolution de la microstructure, à partir d'un empilement de grains de poudre de taille inférieure à 5 µm, durant le frittage peut être divisée en trois étapes (**Figure 18**) :

- *Etape 1* : Elle consiste en la formation de liaisons appelées "ponts" entre les grains en position définitive [Bernache, 1993]. L'empilement maximum n'est généralement pas atteint à cause de frottements importants qui créent des effets de voûtes. Le produit présente alors une certaine résistance mécanique. L'ensemble des grains forme un squelette solide traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Le retrait volumique est nul. Le léger gonflement observé au début du traitement thermique jusqu'à environ 600 – 700°C correspond à la dilatation thermique du matériau sous l'action de la chaleur.
- *Etape 2* : Elle repose sur la croissance des grains et le déplacement des joints de grains par diffusion volumique, surfacique et/ou gazeuse. Parmi ces mécanismes, la diffusion volumique et la diffusion aux joints de grains mènent à la densification. La porosité ouverte diminue, cette étape conduit alors à la formation d'un matériau contenant une porosité essentiellement fermée.
- *Etape 3* : Elle consiste en l'élimination de la porosité fermée. Lors de cette dernière étape, la variation de la densité relative est très faible.

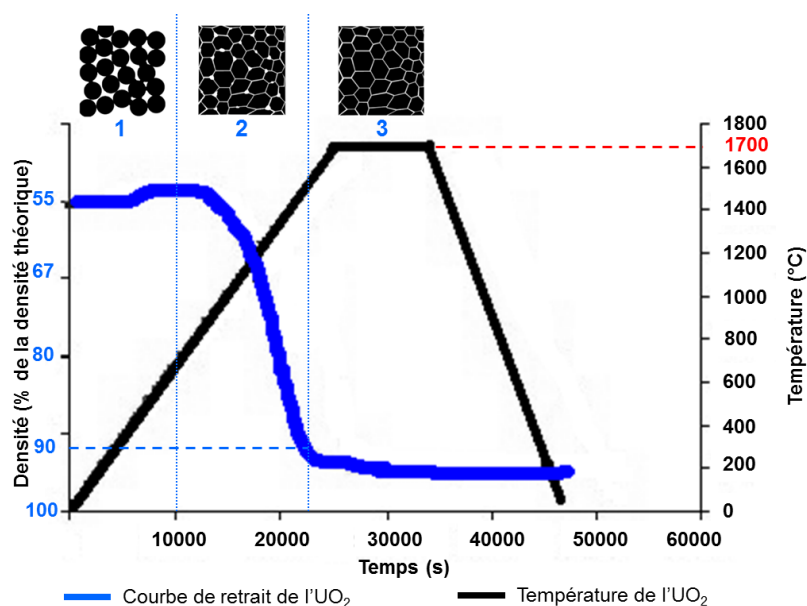


Figure 18 : Courbe de retrait relatif axial d'UO₂ en fonction de la température, avec les microstructures correspondant aux différentes étapes du frittage [ce travail]

- 1) Formation de "ponts" entre les grains ; 2) Densification et croissance des grains ; 3) Élimination de la porosité fermée

Par conséquent, les deux principaux mécanismes qui interviennent au cours du frittage sont la densification et la croissance granulaire dont les forces motrices sont respectivement la diminution de l'énergie de surface et de l'énergie des joints de grains. La diffusion en surface conduit à une simple consolidation alors que la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains conduisent à une consolidation et une densification [Etchegoyen, 2005], la diffusion en volume étant en général plus lente que celle aux joints de grains.

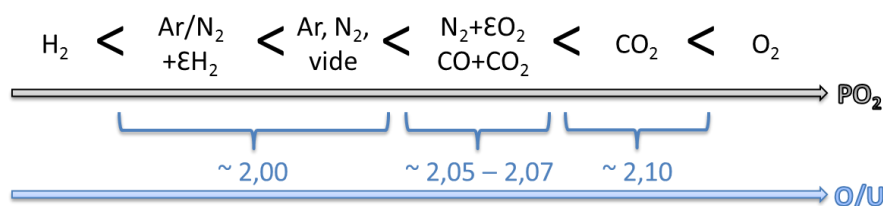
2.1.5.2 Paramètres influents du frittage

Le frittage des pastilles d'UO₂ s'effectue classiquement à 1700°C sous atmosphère réductrice (H₂ ou Ar/H₂) [Kutty, 2002]. Les principaux paramètres influents au premier ordre sont la vitesse de chauffe, la durée et la température du palier et la nature de l'atmosphère de frittage. Dans les paragraphes suivant, nous allons étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur les propriétés du combustible UO₂.

2.1.5.2.1 Atmosphère de frittage

L'atmosphère de frittage utilisée pour le frittage des comprimés UO₂ est d'une importance déterminante pour la qualité finale des pastilles. Elle est caractérisée par la pression partielle d'oxygène (P_{O₂}). Selon que cette atmosphère soit inerte (ex : argon), oxydante (ex : mélange CO/CO₂) ou réductrice (ex : mélange Ar/H₂ ou H₂), le dioxyde d'uranium présentera différents degrés d'oxydation (U₄O₉, U₃O₈...) ou des écarts à la stœchiométrie variables (UO_{2±x}). La composition de l'atmosphère de frittage peut également influencer la microstructure finale (taille des grains).

Une étude de Kutty sur le comportement en densification d'UO₂ [Kutty, 2002] présente les résultats d'essais sous six atmosphères différentes : CO₂, N₂ commercial, N₂ + 1000 ppm O₂, Ar/8% H₂, Ar et vide. Elles peuvent être classées de la plus réductrice à la plus oxydante de la manière suivante :



L'atmosphère de frittage joue sur la stœchiométrie du produit final UO₂ fritté (**Tableau 2**). Dans les conditions de l'expérience de Kutty (avec $O/U_{\text{départ}} = 2,15$), plus l'atmosphère de frittage est réductrice plus le rapport O/M tend vers 2,00. UO₂ stœchiométrique n'est obtenu qu'en atmosphère neutre ou en présence d'hydrogène. Dans tous les cas, s'il y a la présence d'oxygène dans l'atmosphère, les conditions sont trop oxydantes pour arriver au rapport O/M = 2,00.

Tableau 2 : Densités et rapports O/U des pastilles d'UO₂ après frittage sous différentes atmosphères [Kutty, 2002]

La température de frittage n'est pas mentionnée dans la publication.

Sintering atmosphere	Density (%TD)	O/U ratio
Ar	95	2.00
Ar-8%H ₂	95	2.00
Vacuum	65	2.00
CO ₂	90	2.10
Commercial N ₂	90	2.05
N ₂ + 1000 ppm O ₂	88	2.07

Par ailleurs, cette étude montre que la cinétique de densification d'UO₂ est presque identique sous Ar, Ar/8% H₂ et sous vide moyen ($100 > P > 0,1$ Pa). Ce résultat est décrit par les courbes dilatométriques de la **Figure 19** représentant le retrait ou la densité en fonction de la température. Le gonflement observé au début du frittage (entre 350 et 500°C) sous atmosphère CO₂ peut être attribué à l'oxydation en surface d'UO₂ en U₃O₇ [Kutty, 2001]. Cette expansion s'explique par la réaction de formation d'une nouvelle phase sur la surface externe de la pastille et les oxydations conséquentes des couches internes dues aux fissures provoquées par le changement de phase.

Ces courbes illustrent également le fait que le début de densification se fait à température plus basse pour des atmosphères oxydantes et inertes (~ 700°C) que pour des atmosphères réductrices (~ 950°C). En effet, en atmosphère oxydante, la présence d'oxygène favorise la diffusion volumique et donc la densification à des températures plus faibles. Les atmosphères oxydantes permettent donc des températures de frittage (palier) plus faibles que celles employées pour les atmosphères réductrices.

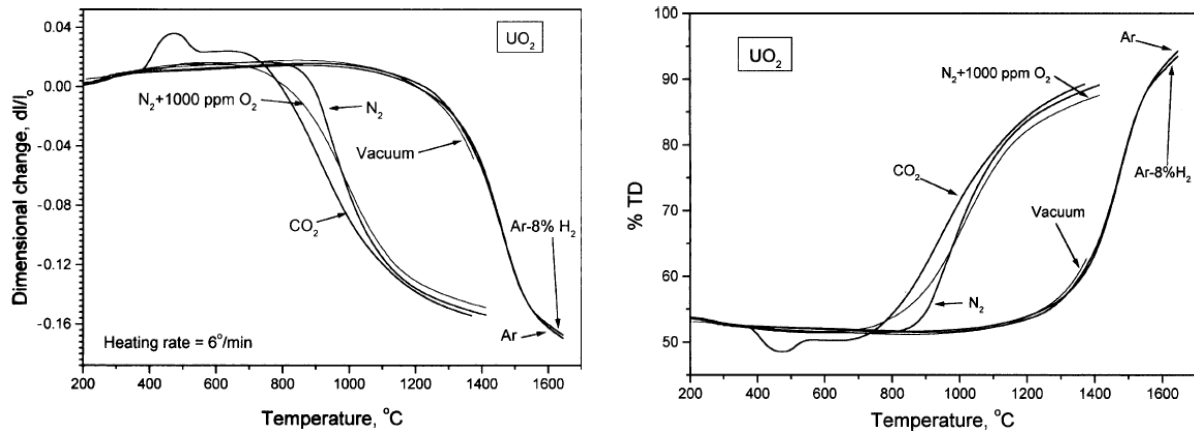


Figure 19 : Courbes de retrait (à gauche) ou de densité (à droite) de pastilles d'UO₂ dans différentes atmosphères en fonction de la température [Kutty, 2002]

Par ailleurs, la croissance des grains est plus significative dans une atmosphère oxydante (CO₂) que dans une atmosphère réductrice (H₂) [Ndiaye, 2012 – Assmann, 1986]. En effet, l'augmentation des coefficients de diffusion en conditions oxydantes permet un grossissement granulaire marqué car la fermeture rapide des pores n'empêche pas la migration des joints de grains.

Certains auteurs s'attachent à interpréter les mécanismes de frittage en fonction de l'atmosphère avec les défauts présents dans la structure cristalline (lacune, interstitiel...) [Frackiewicz, 2010].

Des cycles de frittage plus élaborés avec changement d'atmosphère ont également été étudiés afin d'optimiser simultanément plusieurs paramètres comme la température de palier et la taille de grains. Certains procédés en atmosphères oxydante puis réductrice permettent de fritter à une température ne dépassant pas 1200°C [Kobayashi, 2005 – Yang, 2008]. Ils sont cependant plus complexes à mettre en œuvre. Des cycles de frittage comprenant deux changements d'atmosphère ont également été réalisés afin de maximiser la densité et/ou la taille de grains. Harada [Harada, 1997] a par exemple élaboré un procédé de frittage en trois étapes : atmosphères réductrice/oxydante/réductrice (Figure 20). La densité est plus élevée et la croissance de grains est plus importante lorsque la P_{O₂} est augmentée alors que tout le cycle de frittage se passe à plus faible température (1200 < T < 1500°C) que pour les procédés classiques (~ 1700°C, atmosphère réductrice (Cf. § 2.1.42.1.5.2)).

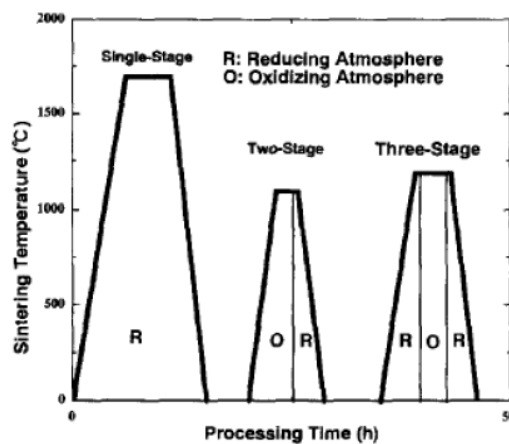


Figure 20 : Différents procédés de frittage de pastilles d'UO₂ en atmosphères réductrice et oxydante [Harada, 1997]

2.1.5.2.2 Température de frittage et vitesse de chauffe

La température influence forcément le frittage puisque la densification se fait par diffusion (en volume ou aux joints de grains), qui est un phénomène thermodynamiquement activé [Bernache, 2005]. Le mécanisme de densification dominant peut alors changer avec la température. En général, la diffusion en volume et aux joints de grains est favorisée aux températures élevées et contribue à la consolidation et à la densification. La diffusion superficielle est favorisée aux basses températures et privilégie seulement la consolidation [Bernache, 1993].

Le comportement en densification varie aussi avec la vitesse de chauffe. Le retrait en fin de frittage diminue quand celle-ci diminue. La vitesse de chauffe peut aussi jouer sur la température de transformation de phase. Par exemple, une étude sur la transformation de phase des alumines de transition en alumine α [Azar, 2009] montre un écart d'environ + 130°C pour la fin de la transformation de phase entre des vitesses de chauffe de 0,05 et 10°C.min⁻¹. Plus la vitesse de chauffe augmente, plus la température de fin de transformation est élevée et plus le frittage est favorisé. Cependant, si la vitesse de chauffe est trop élevée, des phénomènes parasites comme le piégeage des organiques (lubrifiant, porogène...) ou même le piégeage de la porosité (qui n'aura pas le temps de s'évacuer) peuvent être induits.

En résumé, la température de palier et la vitesse de chauffe influent sur la densité après frittage ainsi que sur la microstructure finale [Bernache, 2005].

2.1.5.2.3 Caractéristiques et préparation de la poudre

Les caractéristiques propres des poudres comme la morphologie, la taille de grains ou la pureté ont une influence sur le frittage ; de ce fait leurs conditions de préparation jouent un rôle très important.

Caractéristiques spécifiques de la poudre

La granulométrie, qui englobe à la fois la forme, la taille des grains et sa distribution ainsi que le facteur d'agglomération de la poudre initiale (taille des agglomérats par rapport à la taille des particules élémentaires), sont des paramètres essentiels pour le comportement au frittage d'une poudre. Lorsque les grains présentent une forme irrégulière ou lorsque le facteur d'agglomération est grand, la vitesse de densification diminue. Les poudres les moins agrégées/agglomérées atteignent alors les densités les plus élevées [Liu, 1999].

Lors du frittage, les particules initiales se rassemblent et se collent entre elles jusqu'à se souder et former de plus grosses particules, entraînant une diminution de leur surface spécifique. La cinétique de frittage est également sensible à la taille des particules. Ainsi, une poudre fine ou à grande surface spécifique fritte plus vite qu'une poudre compacte plus grosse [Bernache, 1993], mais elle est en général plus difficile à comprimer et présente un retrait plus grand au frittage. En effet, plus la surface spécifique de la poudre est élevée, plus sa réactivité est grande. Au contraire, des gros grains favorisent la diffusion en surface et non la diffusion en volume et aux joints de grains car le potentiel de densification est plus important du fait de la réduction de surface qui est plus importante. Ainsi, la vitesse de densification diminue lorsque la taille de grains augmente. Par suite les gros grains favorisent plutôt une simple consolidation qu'une densification [Bernache, 2005].

Préparation de la poudre

La préparation des poudres peut potentiellement modifier les propriétés des matériaux frittés, en particulier la microstructure. Par exemple, selon une étude sur la monazite (phosphate de lanthane de formule LaPO₄) [Bernache, 2005 – Lucas, 2003], les échantillons préparés par deux voies différentes présentent après frittage des microstructures totalement différentes. L'échantillon synthétisé par voie solide/solide à haute température présente de gros grains poreux (porosité intra granulaire) alors que celui préparé par précipitation présente de petits grains denses. Ce résultat est dû à la formation de métaphosphates La(PO₃)₃ qui en se décomposant forment une phase liquide. Cette phase liquide explique la microstructure à gros grains pour les échantillons préparés par voie humide car la présence d'une phase liquide favorise le grossissement granulaire (Cf. 2.1.5.3).

2.1.5.2.4 Temps de frittage

Le temps de frittage est fortement lié à la température de frittage. Les transferts de matière observés lors du frittage sont essentiellement dus à des phénomènes de diffusion, thermiquement activés. La vitesse du frittage augmente donc rapidement avec la température [Meyer, 1994]. De ce fait, plus la température est élevée, plus le temps de frittage peut être court. Les temps de frittage les plus courts sont en général favorables à la densification [Balakrishna, 2001], ce qui est en accord avec le fait qu'une température élevée favorise la densification.

2.1.5.2.5 Densité des comprimés

La forme cylindrique de la pastille frittée est donnée à la poudre lors de l'étape de pressage qui conduit à un comprimé suffisamment solide pour être manipulé. La mise en forme de l'objet n'est toutefois pas le seul objectif du pressage, elle sert également à compacter la poudre qui va passer typiquement de 20 – 30 % d_{th} à 50 – 60 % d_{th} après compaction. Cette action a pour effet de rapprocher physiquement les grains les uns des autres afin que le frittage puisse être plus efficace (augmentation du nombre moyen de voisins par grain). Il existe en effet une densité seuil (et donc une pression de compaction seuil) à partir de laquelle le frittage sera réellement efficace et pourra conduire à un taux de densification maximal.

2.1.5.3 Frittage en présence d'une phase liquide

La présence dans la poudre d'un élément ayant une température de fusion inférieure à la température de frittage va entraîner la formation d'une phase liquide qui va modifier fortement le déroulement du frittage. En effet, cette phase liquide peut mouiller les grains et favoriser ainsi leur glissement les uns par rapport aux autres. Ce phénomène de réarrangement facilite le collage des grains au niveau des joints et conduit à une augmentation de la compacité du matériau [Haussonne, 2012]. Les forces capillaires exercées par les ponts liquides sont dans ce cas les forces motrices du frittage et permettent une accélération de la densification (**Figure 21**) [Bouvard, 2012 – Bernache, 2005(2)].

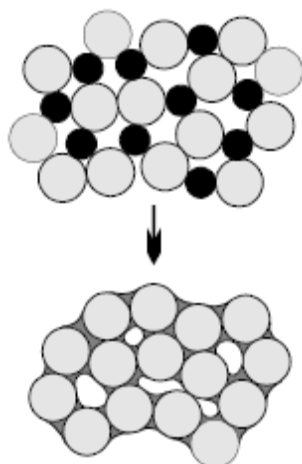


Figure 21 : Formation de la phase liquide et réarrangement des particules sous l'action des forces capillaires [Bouvard, 2012]

La présence d'une phase liquide favorise également le grossissement granulaire. Il y a dissolution des petites particules, transfert des espèces par diffusion dans le liquide puis reprécipitation au voisinage des particules plus grosses (mûrissement d'Ostwald).

Après refroidissement, le matériau est, en général, constitué de grains de la phase frittée, soudés par un "ciment" issu de la phase liquide.

Après avoir décrit les principales caractéristiques du combustible UO₂ ainsi que les paramètres du procédé de fabrication pouvant modifier ses propriétés, nous allons aborder maintenant ces mêmes aspects pour le combustible dopé. Nous commencerons par un rapide état de l'art sur le dopage avec le chrome car c'est le procédé actuellement mis en œuvre industriellement et c'est fort logiquement sur les pastilles dopées chrome que les effets tampons du dopant ont été pour la première fois mis en évidence. Ensuite, nous étudierons ce qui a été décrit dans la littérature sur le dopage avec le niobium.

2.2 ÉTUDES ANTERIEURES SUR LE DOPAGE AU CHROME

L'ajout de chrome dans le combustible UO₂ a fait l'objet de nombreuses études pour l'essentiel destinées à augmenter la taille de grains dans UO₂ fritté, afin d'augmenter le parcours des gaz de fission et donc retarder leur relâchement. Seules quelques études internes CEA plus récentes s'intéressent aux propriétés oxydo-réductrices du chrome en fabrication et sous irradiation [Riglet, 2010].

2.2.1 Le chrome comme activateur de croissance cristalline

Le dopage au chrome d'UO₂ a un effet significatif sur la microstructure des pastilles en fin de frittage. En effet, la taille des grains d'UO₂ après frittage à 1700°C sous atmosphère réductrice est classiquement d'environ 10 µm (Cf. § 2.1.3). Les pastilles dopées avec le chrome présentent, quant à

elles, un grossissement granulaire pouvant être très important (taille de grains multipliée par 10) pour certaines teneurs en dopant (entre 0,05 et 1 % massique). B. J. Dooies [Dooies, 2008] a rapporté que certains auteurs comme Ohai [Ohai, 2003] ont obtenu des tailles de grains comprises entre 45 et 60 μm en dopant UO₂ avec 0,1 % massique de Cr₂O₃, tout en restant dans des conditions classiques de frittage (1700°C, 4h, H₂). Une taille de grains de 126 μm a même été atteinte pour des teneurs en dopant de 0,5 et 1 % massique. Une étude [Bourgeois, 1992] effectuée sous H₂ + 1 % H₂O évoque des tailles de grains atteignant 85 μm pour des dopages au Cr₂O₃ à 0,1 % massique. Des précipités de chrome (métal et oxyde) au niveau intergranulaire sont observés sur la microstructure des échantillons. Ce grossissement granulaire est attribué à la présence de l'oxyde de chrome (+2), CrO_(l), qui a été identifié comme activateur de croissance cristalline. L'hypothèse est qu'un eutectique, correspondant à la phase liquide CrO, se forme pendant le traitement thermique puis se décompose en Cr + Cr₂O₃ au refroidissement. Cette phase CrO se présente sous sa forme liquide lors de l'étape 3 du frittage, favorisant ainsi la croissance des grains d'UO₂ (Cf. § 2.1.5.3). Cependant, pour des teneurs en dopant supérieures à 0,5 % massique en Cr₂O₃, il n'y a plus de grossissement granulaire supplémentaire [Dooies, 2008]. Différents essais ont été réalisés dans le domaine de stabilité du Cr métallique, de CrO_(l) et de Cr₂O₃ et un grossissement granulaire maximal a été observé dans le domaine de CrO_(l) (facteur 7) puis Cr₂O₃ puis Cr_(s) [Riglet, 2014]. Le grossissement est favorisé en milieu oxydant et par l'apparition d'une phase liquide.

Les résultats d'une étude récente [Riglet, 2014] sur la solubilité du chrome dans UO₂ montrent que le chrome métallique (Cr) ou oxyde (CrO et Cr₂O₃) se solubilise dans UO₂ sous une seule forme chimique soluble de type CrO_{3/2} de degré d'oxydation +3. Un modèle de solubilité du chrome dans UO₂ a été établi. Il montre que dans le domaine de stabilité du Cr métallique et de CrO_(l), la solubilité croît avec la pression partielle d'oxygène alors qu'elle est indépendante de la P_{O₂} dans le domaine de Cr₂O₃. Dans le domaine d'intérêt pour les combustibles (zone de prédominance de Cr₂O₃), la solubilité augmente avec la température. Par suite, la stœchiométrie de la forme soluble est Cr₂O₃, seule forme présentant une structure compatible avec la structure cristalline d'UO₂.

2.2.2 Le chrome comme tampon oxydo-réducteur

2.2.2.1 Contrôle in-situ de la pression partielle d'oxygène

Le système Cr – O peut présenter au moins quatre formes chimiques différentes (solides ou liquides) dans lesquelles le chrome est engagé sous trois degrés d'oxydation différents (0, +2 ou +3). En interaction avec la matrice UO₂, il est susceptible de s'y solubiliser partiellement ou bien de donner naissance à des phases solides mixtes (comme UCrO₄ ou UCr₂O₆) selon les conditions expérimentales de température et de potentiel d'oxygène. Dans les conditions de frittage de pastilles industrielles d'UO₂, quatre espèces chromées sont potentiellement présentes : Cr, CrO, Cr₂O₃ et Cr₃O₄. Toutes ces phases du chrome présentent une solubilité dans UO₂ qui varie avec la température et la P_{O₂}.

Au-delà du seuil de solubilité du chrome dans UO₂, le chrome en excès précipite dans la matrice UO₂. La coexistence de deux phases de chrome de degrés d'oxydation différents est alors susceptible de permettre le contrôle de la P_{O₂}. D'après le diagramme d'équilibre du chrome (**Figure 22**), le potentiel d'oxygène peut être contrôlé soit par le couple Cr₂O₃/CrO soit par le couple CrO/Cr à la température de frittage (1700°C). Les travaux de thèse de L. Bourgeois [Bourgeois, 1992] montrent, lorsque le dopage est supérieur à la limite de solubilité du chrome dans UO₂, la présence simultanée de précipités

de chrome métallique et de Cr₂O₃ dans des pastilles frittées ce qui laisse supposer qu'un équilibre oxydo-réducteur ait pris place lors du traitement thermique.

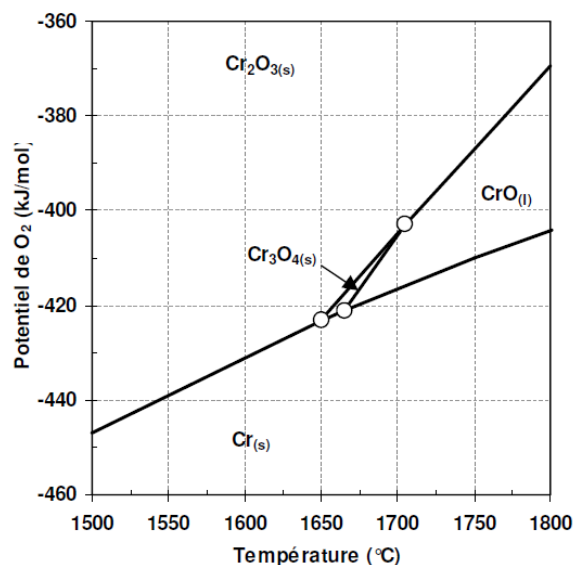


Figure 22 : Diagramme de stabilité des phases du système Cr – O sous $P^\circ = 1 \text{ atm}$
[Riglet, 2014 - Toker, 1991]

2.2.2.2 Contrôle ex-situ de la P_{O_2} (tampon externe)

Des études effectuées au laboratoire préalablement à ce travail de thèse ont consisté à doper UO₂ avec le couple rédox Cr₂O₃/Cr [Sobanski, 2011] puis à fripper des comprimés à 1696°C ou 1720°C, sous Ar/5% H₂ ou Ar. Un grossissement granulaire a été observé mais également un gradient important de taille de grains entre le centre et le bord des pastilles. La présence de petits grains au bord de la pastille a été attribuée à un appauvrissement en chrome à la surface du fait d'une évaporation/sublimation dans l'atmosphère du four. Pour remédier à ce défaut, l'atmosphère de frittage a été saturée en chrome en plaçant une petite quantité du même couple rédox Cr₂O₃/Cr à proximité de la pastille en système quasi-fermé afin de limiter les interactions avec l'atmosphère du four. Par convention, nous appellerons cet apport de chrome, de même nature que le couple rédox à l'intérieur de la pastille, le **tampon externe**.

Des pastilles frittées dans ces nouvelles conditions ne présentaient plus le gradient de tailles de grains. Ce résultat prouve qu'il n'y a plus de sublimation du chrome en surface, grâce à l'atmosphère externe, et qu'un contrôle de la P_{O_2} est alors réalisé au sein de la pastille avec le système tampon rédox Cr₂O₃(s)/Cr(s). Ce système permet donc de contrôler la P_{O_2} in-situ et en périphérie de pastille et ainsi d'assurer une meilleure homogénéité de la taille de grains des échantillons.

2.3 CONNAISSANCES SUR LE COMBUSTIBLE UO₂ DOPE NIOBIUM

Avant de s'intéresser au système ternaire Nb – U – O, nous allons dans un premier temps nous focaliser sur le système binaire Nb – O. L'influence du dopage au niobium sur les différentes propriétés du combustible UO₂ sera abordée dans un second temps.

2.3.1 Le système binaire Nb – O

Le diagramme de phases du système Nb – O de la **Figure 23** est représentatif de ceux publiés dans la littérature. Il présente trois oxydes de niobium stables : l'oxyde de niobium NbO (+2), le dioxyde de niobium NbO₂ (+4) et le pentaoxyde de niobium Nb₂O₅ (+5). Le **Tableau 3** récapitule leurs principales caractéristiques physiques et cristallographiques. Deux phases Nb₂O₅ (α et γ) existent, dont les structures cristallines sont basées sur des octaèdres de niobium. C'est la phase α qui est considérée comme stable thermodynamiquement [Jacob, 2010].

Deux réactions eutectiques apparaissent sur ce diagramme :

- une réaction à 1915°C où la phase liquide de composition atomique $x_O = 0,40$ se décompose en Nb et NbO (liq \rightarrow Nb + NbO).
- une réaction à 1810°C où la phase liquide de composition atomique $x_O = 0,60$ se décompose en NbO et NbO₂ (liq \rightarrow NbO + NbO₂).

Une réaction péritectique est reportée à 1510°C, où la phase liquide de composition atomique $x_O \sim 0,70$, et NbO₂ forment Nb₂O₅ (liq + NbO₂ \rightarrow Nb₂O₅).

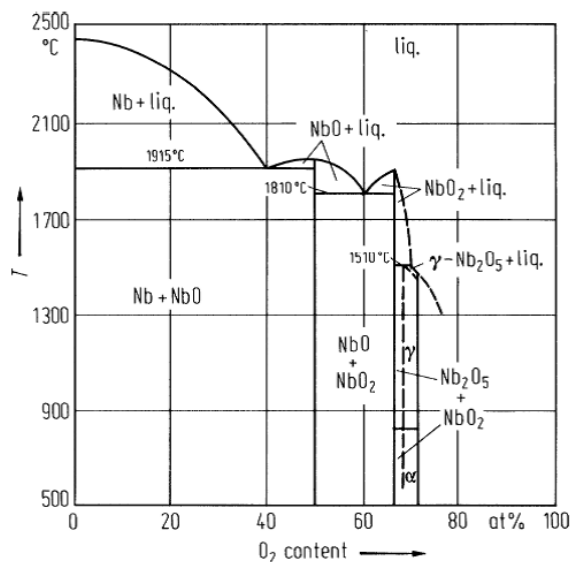


Figure 23 : Diagramme de phase du système Nb – O [Massih, 2006]

Tableau 3 : Principales caractéristiques du niobium et de ses oxydes [Massih, 2006]

Phase	Degré d'oxydation	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	T _{fusion} (°C)	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å°)
Nb	0	92,9	8,57	2477	Cubique centré	Im3m	a = 3,300
NbO	+II	108,9	7,30	1930	Cubique	Pm3m	a = 4,210
NbO ₂	+IV	124,9	5,98	1915	Quadratique	I4 ₁ /a	a = 4,837 c = 2,988
α-Nb ₂ O ₅	+V	265,8	4,60	1512	Monoclinique	P2	a = 21,20 b = 3,824 c = 19,39
γ-Nb ₂ O ₅			5,17		Orthorhombique	Pban	a = 7,3170 b = 15,728 c = 10,749

Après avoir étudié le système NbO₂ – Nb₂O₅ à des températures comprises entre 1300 et 1400 °C, Kimura [Kimura, 1973] a identifié cinq phases intermédiaires supplémentaires stables dans différents domaines de température : Nb₁₂O₂₉ (NbO_{2,42}), Nb₂₂O₅₄ (NbO_{2,45}), Nb₄₇O₁₁₆ (NbO_{2,47}), Nb₂₅O₆₂ (NbO_{2,48}) et Nb₅₃O₁₃₂ (NbO_{2,49}). Le composé Nb₁₂O₂₉ (soit NbO_{2,422}) est analysé dans des travaux plus récents [Jacob, 2010]. Il est aussi présenté comme une phase intermédiaire entre NbO₂ et Nb₂O₅. Il cristallise sous des formes orthorhombique ou monoclinique. Toutes ces phases sont en fait des pentoxydes de niobium sous-stœchiométriques, Nb₂O_{5-x}, et ne seront pas considérés dans ces travaux de thèse.

Deux autres phases sont mentionnées dans la littérature. Nb₂O₃ est cité mais il semblerait que son existence n'ait pas été formellement prouvée [Brauer, 1941]. Nb₄O₅ figure également dans des études russes [Grinevich, 1991] mais aucune donnée thermodynamique n'existe sur ce composé, qui n'est d'ailleurs observé dans aucune autre étude.

D'autres phases d'oxyde de niobium autres que NbO, NbO₂ et Nb₂O₅ peuvent potentiellement exister (Nb₂O₃, Nb₄O₅) mais du fait de leur instabilité et du manque d'informations fiables sur leurs caractéristiques thermodynamiques, ces phases ne seront pas prises en compte dans ces travaux de thèse. Seuls les oxydes connus et stables NbO, NbO₂ et Nb₂O₅ seront donc considérés.

2.3.2 Le système ternaire U – Nb – O

Un seul diagramme de phase ternaire U – Nb – O est reporté dans la littérature (**Figure 24**) et il correspond aux travaux de S. Yamanaka [Yamanaka, 1990 – Yamanaka, 1993]. Il a été construit expérimentalement à 1000°C par des analyses de diffraction des rayons X. Sur ce diagramme, un seul composé ternaire UNb₂O₇ est mentionné. Il est en équilibre avec les phases UO₂, NbO₂ et Nb₂O₅. Un composé UNb₂O₆, a été évoqué par K. Song [Song, 1999] lors d'essais à 1700°C sous H₂O/H₂. C. Keller [Keller, 1965] a également révélé la présence de composés ternaires UNb₄O₁₂, UNb₃O_{10,17} et UNbO_{5,17}. Cependant, ces phases ternaires sont encore très mal connues. Aucune information n'existe sur leur stabilité ou encore sur les équilibres les mettant en jeu. C'est pour cette raison qu'elles ne seront pas prises en compte dans les calculs de diagrammes de phase de ce travail, ce qui n'exclut pas qu'elles puissent exister.

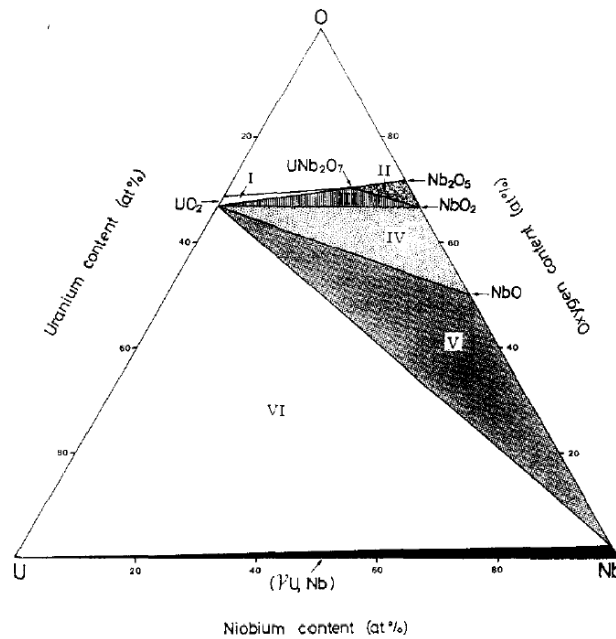


Figure 24 : Diagramme de phase ternaire expérimental U – Nb – O établi à 1000°C
[Yamanaka, 1993]

2.3.3 Solubilité du niobium dans UO₂

La solubilité du niobium dans UO₂ est une caractéristique déterminante pour définir la quantité de dopant à ajouter dans le combustible afin d'obtenir l'effet tampon désiré. En effet, c'est la phase précipitée qui participe majoritairement à l'effet tampon et donc ce sera la quantité de dopant en excès de la phase solubilisée qui déterminera sa capacité tampon.

L'étude d'Y. Harada [Harada, 1996] sur la variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en niobium et de la température montre deux résultats importants. L'un est que la formation de la solution solide se situe entre 1400 et 1700°C. Le deuxième est que la limite de solubilité du niobium est estimée à 0,5 % massique en Nb₂O₅ à 1700°C. D'autres études se sont aussi intéressées à cette limite de solubilité, et plus particulièrement en ajoutant Nb₂O₅ dans UO₂. Leurs résultats sont récapitulés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Limite de solubilité du Nb₂O₅ dans UO₂ selon différents auteurs

Dopant	Référence	Atmosphère de frittage	P _{H₂O} /P _{H₂}	T _{frittage} (°C)	t _{frittage} (h)	Solubilité (%m)
Nb ₂ O ₅	[Harada, 1996]	Hydrogène humidifié	1.10 ⁻²	1700	5	0,5
	[Killeen, 1976]	?	?	1650	?	0,2
	[Assmann, 1981]	?	?	1750	Temps court	0,3 ou 0,5
	[Sawbridge, 1981]	?	?	?	?	0,5
	[Song, 1999]	?	2,5.10 ⁻³ à 2,0.10 ⁻²	1700	4	Entre 0,3 et 0,5

De toutes ces études, seules celles de Harada et de Song mentionnent les valeurs des paramètres influents sur la nature des phases précipitées et dissoutes, à savoir la pression partielle d'oxygène et la température.

Compte tenu de ces résultats, nous estimons la limite de solubilité du niobium dans UO₂ comprise entre 0,3 et 0,5 % massique en Nb₂O₅ pour un frittage réalisé à 1700°C sous atmosphère réductrice.

Formation de précipités

Pour un composé UO₂ dopé à 0,5 % massique en Nb₂O₅ (au niveau ou au-dessus de la limite de solubilité du niobium dans UO₂), les travaux de Song (**Tableau 4** [Song, 1999]) indiquent la présence de précipités au niveau des joints de grains (**Figure 25**). Les analyses par microsonde de Castaing (EPMA) réalisées sur les précipités conduisent à une formulation de type Nb₂UO₆. Néanmoins, la précision des mesures ne permet pas de statuer clairement entre Nb₂UO₆ et Nb₂UO₇ (cité par Yamanaka [Yamanaka, 1993]). Y. Harada [Harada, 1996] a aussi observé des précipités d'oxyde de niobium aux joints de grains et/ou dans des pores proches de joints de grains dans UO₂ dopé au-delà de la limite de solubilité (1 % m Nb₂O₅, 1750°C, hydrogène humide). Cependant, il évoque seulement la précipitation d'un oxyde de niobium sans en préciser la stœchiométrie exacte.

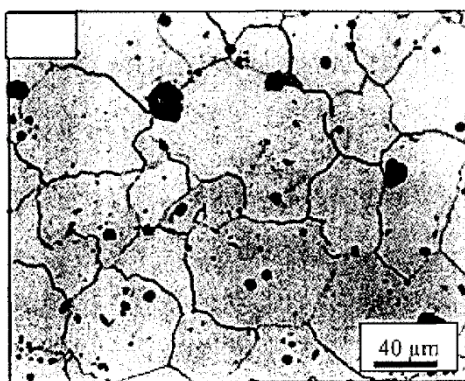


Figure 25 : Microstructure d'une pastille d'UO₂ dopée à 0,5 % m en Nb₂O₅ [Song, 1999]

La solubilité du niobium dans UO₂ a donc été abordée dans plusieurs travaux mais toutes ces études présentent l'inconvénient majeur de ne pas définir précisément les conditions expérimentales et notamment la valeur de la P_{O₂}. Les expériences réalisées sous des conditions expérimentales contrôlées en température et en potentiel d'oxygène sont très peu nombreuses. En complément du **Tableau 4**, une synthèse des études publiées dans la littérature sur UO₂ dopé niobium, mentionnant les conditions expérimentales adoptées par les auteurs, a été établie par Ch. Riglet-Martial [Riglet, 2012]. Elle est présentée en **Annexe 4**. La solubilité du niobium dans UO₂ est estimée à 0,5 % m de Nb₂O₅ pour un potentiel d'oxygène de - 423 kJ.mol⁻¹, valeur située dans le domaine de stabilité de NbO_{2(s)}. Cette valeur correspond à celle déduite des études de Harada [Harada, 1996]. Cependant, aucune information n'est disponible ni sur les états de valence du niobium dissous dans UO₂, ni sur la variation de la solubilité en fonction de T et P_{O₂}.

2.3.4 Influence du niobium sur les propriétés d'UO₂

Ce paragraphe aborde l'impact de l'ajout de niobium dans UO₂ sur les propriétés des pastilles combustibles. Il est important de préciser que tous les effets présentés dans ce paragraphe sont déterminés avec des dopages constitués d'un seul oxyde de niobium et non d'un couple tampon oxydo-réducteur.

2.3.4.1 Influence sur la taille de grains

Le niobium active la croissance granulaire d'UO₂. B. J. Dooies [Dooies, 2008] a recensé de nombreuses recherches sur le grossissement granulaire lors du dopage d'UO₂ avec Nb₂O₅ (Cf. **Annexe 5**), les plus importantes étant celles de P. T. Sawbridge, H. Assmann et Y. Harada [Sawbridge, 1981 – Assmann, 1981 – Harada, 1996]. Dans les conditions classiques de frittage (1700°C sous atmosphère réductrice), la taille de grains peut atteindre 50 µm pour une teneur en dopant de 0,5 % massique en Nb₂O₅ [Assmann, 1981]. Pour un frittage à 1680°C sous une atmosphère oxydante [Song, 1999], la taille de grains évolue linéairement jusqu'à 40 µm en fonction de la teneur en niobium (**Figure 26**). Ce grossissement granulaire est ici attribué à l'augmentation de la diffusion d'uranium due aux interstitiels Nb⁴⁺. De plus, une diminution du nombre de pores contribue à cette augmentation de la taille de grains.

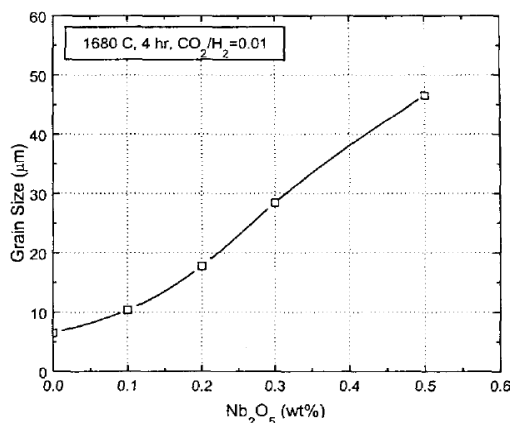


Figure 26 : Évolution de la taille de grains (en µm) en fonction de la teneur en Nb₂O₅ (en % m) à 1680°C pendant 4h sous CO₂/H₂ = 0,01 [Song, 1999]

Le niobium présente une phase liquide Nb₂O_{5(l)} dès 1500°C dans les conditions de frittage d'UO₂. Ainsi, comme pour le chrome, l'ajout de niobium est supposé activer significativement la croissance granulaire d'UO₂. Les autres phases liquides de ce système apparaissent à des températures beaucoup plus élevées (2477°C pour Nb, 1930°C pour NbO et 1915°C pour NbO₂) (Cf **Annexe 4** et **Tableau 3**).

Le dopage par NbO₂ a aussi été étudié par Y. Harada [Harada, 1996]. Il montre qu'un grossissement granulaire est aussi observé. Par exemple, pour un dopage à 0,3 % m, une taille de grains de 30 µm est obtenue pour un frittage réalisé sous Po₂ = 10⁻⁹ atm à 1400°C pendant 5 h.

2.3.4.2 Influence sur la densité finale

L'influence du dopage au niobium sur la densité des pastilles frittées conduit à deux conclusions contradictoires. La première est que, tout comme pour la croissance des grains, le dopage au niobium permet une augmentation de la densité [Song, 1999 – Harada, 1996]. La **Figure 27** montre l'évolution de la densité en fonction de la teneur en Nb₂O₅, pour un frittage réalisé à 1680°C sous une atmosphère oxydante [Song, 1999]. La densité diminue jusqu'à un minimum de 94,8 % d_{th} pour une teneur de 0,1 % m en Nb₂O₅ pour atteindre 97,5 % d_{th} pour une teneur de 0,5 % m en Nb₂O₅. Cette augmentation de la densité est également attribuée à l'accroissement de la diffusion de l'uranium liée à la présence d'interstitiels Nb⁴⁺.

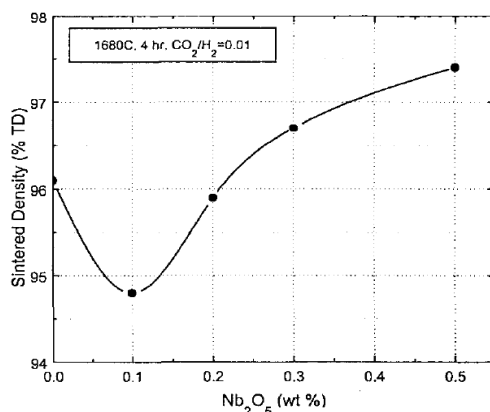


Figure 27 : Évolution de la densité des pastilles (en % d_{th}) en fonction de la teneur en Nb₂O₅ (en % m) à 1680°C pendant 4h sous CO₂/H₂ = 0,01 [Song, 1999]

D'autres études [Radford, 1983] montrent au contraire que l'ajout de Nb₂O₅ diminue la densité frittée du combustible par la création de gros pores dans la pastille.

Ces résultats contradictoires proviennent vraisemblablement du fait que les conditions expérimentales ne sont pas suffisamment, voire pas du tout contrôlées. En particulier, la pression partielle d'oxygène qui agit directement sur la forme chimique du dopant, n'est pas maîtrisée dans la plupart des expériences.

2.3.4.3 Influence sur le taux de fluage

Le dopage avec Nb₂O₅ augmente le taux de fluage à des potentiels d'oxygène supérieurs à - 300 kJ.mol⁻¹ lorsque le niobium reste sous son état de valence + 5, c'est à dire en conditions oxydantes [Sawbridge, 1981 – Assmann, 1981]. En effet, pour UO₂ seul, le fluage n'est pas activé avant - 380 et - 543 kJ.mol⁻¹ [Colin, 2003]. En revanche, en milieu réducteur, le fluage d'UO₂ dopé niobium varie fortement du fait du changement de spéciation du niobium. Nb⁵⁺ peut rapidement être réduit en Nb⁴⁺ et le taux de fluage de l'échantillon revient à celui d'un échantillon UO₂ non dopé. Cependant, la présence supplémentaire de gros grains peut parfois réduire ce taux de fluage. Cette variation de comportement mécanique du combustible sous perturbation réductrice montre qu'il est important de tamponner la P_{O₂} pour réguler les propriétés mécaniques du matériau.

2.3.4.4 Influence sur la conductivité électrique

Le niobium se comporte comme un donneur d'électrons dans UO₂ [Killeen, 1980 – Matsui, 1985]. La courbe établie dans l'étude de J. C. Killeen en atmosphère hydrogénée (H₂ sec) (**Figure 28**) [Killeen, 1980] met en évidence que, de manière générale, les échantillons d'UO₂ dopé Nb₂O₅ présentent un domaine intrinsèque plus étendu (500 – 1600 °C) qu'UO₂ non dopé (1000 – 1600 °C). Dans le domaine extrinsèque, le dopage avec Nb₂O₅ abaisse la conductivité électrique d'UO₂. Dans le domaine intrinsèque, nous ne pouvons pas conclure quant à l'influence du dopage au niobium sur les valeurs de la conductivité électrique.

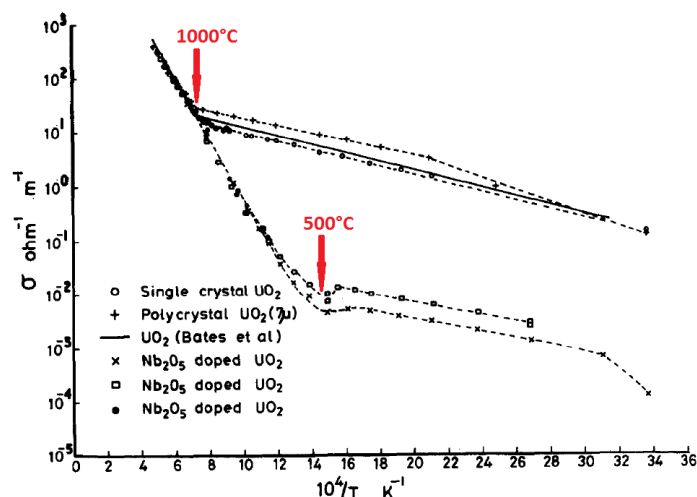


Figure 28 : Conductivité électrique en fonction de la température d'échantillons d'UO₂ non dopé et d'UO₂ dopé avec 0,5 % molaire de Nb₂O₅ et fritté sous une atmosphère d'hydrogène sec [Killeen, 1980]

2.3.4.5 Thermodynamique de U – O et U – Nb – O

Le graphe de T. Matsui représentant la P_{O₂} en fonction du rapport O/M [Matsui, 1985 – Ivaniva, 2003] (**Figure 29**) semble indiquer la tendance suivante : pour un rapport O/M donné, le potentiel d'oxygène d'un combustible UO₂ dopé niobium est inférieur à celui d'un combustible UO₂ non dopé quelle que soit la température. De plus, le potentiel d'oxygène diminue lorsque le dopage au niobium augmente. Deux régimes sont observés pour le combustible dopé, séparés par une inflexion des courbes. T. Matsui explique ces comportements par la présence de différents défauts dans la structure UO₂ car il ne considère qu'une seule phase. Cependant, étant donné que nous sommes au-dessus du seuil de solubilité, deux phases peuvent être présentes et ces variations pourraient être dues à la phase précipitée et non à la phase solubilisée. Les différents régimes pourraient alors être attribués à des transitions de phases mineures. Les conclusions de T. Matsui sont donc discutables et restent à confirmer [Dupin, 2015].

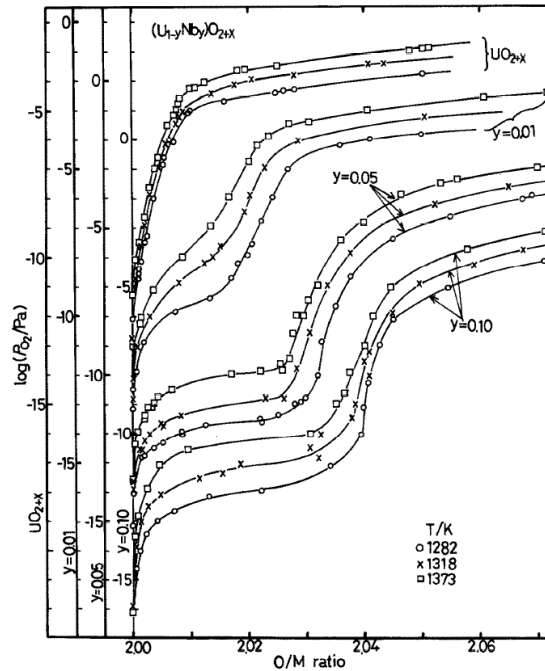


Figure 29 : Diagramme représentant l'évolution de la P_{O_2} en fonction du rapport O/M d'un composé $U_{1-y}Nb_yO_{2+x}$ pour différentes valeurs de y et différentes températures [Matsui, 1985]

2.4 CONCLUSION

Tout comme le chrome, le niobium en tant que dopant dans les pastilles UO₂ induit des modifications microstructurales dans la céramique en activant le grossissement granulaire. Des précipités se forment aux joints de grains lorsque la limite de solubilité est dépassée. Certaines propriétés du matériau, comme le fluage ou la densité, évoluent de manière différente (amélioration ou détérioration) selon les conditions de fabrication, plus particulièrement selon la pression partielle d'oxygène. Les données expérimentales restent difficiles à interpréter car les conditions d'essais sont insuffisamment contrôlées ou non mentionnées dans les publications. Cette analyse bibliographique fait ainsi ressortir les lacunes des études relatives au système Nb – U – O, notamment au niveau des données thermodynamiques et de la maîtrise des paramètres clés du système chimique (teneur en Nb, T, P_{O_2}). Il en ressort néanmoins qu'un contrôle rigoureux de T et P_{O_2} est indispensable pour obtenir un matériau optimisé.

La céramique UO₂ est un matériau complexe qui peut présenter de grandes déviations par rapport à la stœchiométrie. Cependant, ce combustible nucléaire doit répondre à des spécifications précises, notamment concernant ses caractéristiques géométriques, sa microstructure et sa stœchiométrie. Lors de la fabrication des pastilles d'UO₂, le frittage permet d'ajuster ces propriétés. La modification de l'atmosphère, de la durée ou de la température de frittage vont en effet permettre de placer le système dans des conditions thermodynamiques différentes et changer ses caractéristiques (taille de grains, stœchiométrie...). L'atmosphère détermine en particulier la stœchiométrie finale d'UO₂ alors que le passage par une phase liquide du matériau permet d'obtenir un grossissement granulaire notable.

Il est alors primordial de les contrôler mais aussi de définir des paramètres optimisés pour chaque système (UO₂ + dopant). C'est la raison pour laquelle le chapitre suivant s'attachera à décrire la

démarche d'optimisation des paramètres de fabrication qui a été menée dans le but d'optimiser les propriétés finales de pastilles UO₂ dopés avec du niobium.

Chapitre 3 : Mise au point d'un procédé de fabrication de pastilles UO_2 dopé niobium

3.1	MATERIAUX DE DEPART	67
3.1.1	Dioxyde d'uranium.....	67
3.1.2	Poudres d'oxydes de niobium	69
3.1.2.1	Caractérisation des poudres NbO_x de départ.....	69
3.1.2.2	Comparaison des poudres NbO_x	71
3.2	DIMENSIONNEMENT	72
3.2.1	Calculs de dimensionnement	72
3.2.2	Teneurs en dopant.....	72
3.3	CHOIX ET OPTIMISATION DU PROCEDE	73
3.3.1	Introduction au procédé de fabrication.....	73
3.3.2	Broyage des poudres d'oxyde de niobium	74
3.3.2.1	Caractérisation des poudres NbO_x après broyage	74
3.3.2.2	Conclusion	76
3.3.3	Influence du mode de mélange.....	76
3.3.3.1	Broyeur planétaire.....	76
3.3.3.2	Mélangeur à turbine.....	77
3.3.3.3	Caractérisations.....	77
3.3.3.4	Conclusion	82
3.3.4	Optimisation du cycle de frittage	82
3.3.4.1	Réduction préalable d' UO_{2+x}	83
3.3.4.2	Frittage	84
3.3.4.3	Conclusion sur l'optimisation cycle de frittage	92
3.4	SYNTHESE	93

Chapitre 3 : Mise au point d'un procédé de fabrication de pastilles UO_2 dopé niobium

Ce chapitre est consacré à l'optimisation d'un procédé de fabrication de pastilles UO_2 dopées avec un couple oxydo-réducteur contenant du niobium. Le but est d'obtenir un matériau final dense et présentant des propriétés conformes aux spécifications industrielles. Les matériaux de départ seront tout d'abord présentés puis les étapes spécifiques du procédé de mise en forme (mélange des poudres et frittage) seront étudiées de manière à optimiser les propriétés finales et la fabrication des pastilles dopées.

3.1 MATERIAUX DE DEPART

Trois techniques sont mises en œuvre pour caractériser les poudres de dioxyde d'uranium et d'oxydes de niobium utilisées dans ces travaux :

- la granulométrie laser, qui permet d'accéder à la taille des particules et des agglomérats,
- l'analyse B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller), qui permet d'accéder à la surface spécifique des poudres,
- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), qui permet d'analyser sa morphologie.

L'**Annexe 6** donne une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées durant ces travaux de thèse.

3.1.1 Dioxyde d'uranium

Actuellement, la poudre UO_2 utilisée industriellement est obtenue par le procédé dit "Voie Sèche". Cependant, la poudre UO_2 utilisée pour cette étude, provenant du lot TU2-792 élaboré par l'usine de Pierrelatte, est issue d'un procédé type "Voie Humide". Ce procédé est couplé à une étape d'atomisation/séchage qui confère à la poudre une bonne coulabilité. Les différences entre ces deux procédés (Cf. **Annexe 7**) n'ont pas d'impact significatif pour notre étude. Aussi, nous avons préféré utiliser une poudre "Voie Humide", plus facile à mettre en œuvre, tout particulièrement lors de la mise en forme [Guérin, 2008] afin de s'affranchir au maximum d'éventuels problèmes de fabrication (pouvant potentiellement parasiter l'étude). Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Principales caractéristiques de la poudre UO₂ du lot TU2-792

Caractéristiques	Valeurs
Teneur en ²³⁵ U (%)	0,25
Rapport oxygène sur métal*	2,20 ± 0,01
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	10,96
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)*	2,91 ± 0,03
Teneur en humidité (ppm)	728

*valeurs mesurées au laboratoire UO₂

La poudre UO₂ utilisée nécessite trois échelles de caractérisation pour être décrite complètement sur l'aspect de la morphologie. Elle est constituée de **cristallites** de taille submicronique, considérées comme les particules élémentaires de la poudre. Les cristallites sont reliées entre elles par des ponts solides et forment des **agrégats**. Ces agrégats, liés entre eux par des liaisons usuellement plus faibles, sont regroupés en **agglomérats** (**Figure 30**). La poudre du lot TU2-792 présente des agglomérats sphériques de taille comprise entre 10 et 40 µm. L'analyse granulométrique (**Figure 31**) montre que ces agglomérats sont relativement cohésifs puisque leur destruction par les ultrasons est très faible (ils s'apparentent plutôt à des agrégats de grandes dimensions). La taille des cristallites est de l'ordre de 200 nm, celle des agrégats primaires est comprise entre 0,3 et 3 µm.

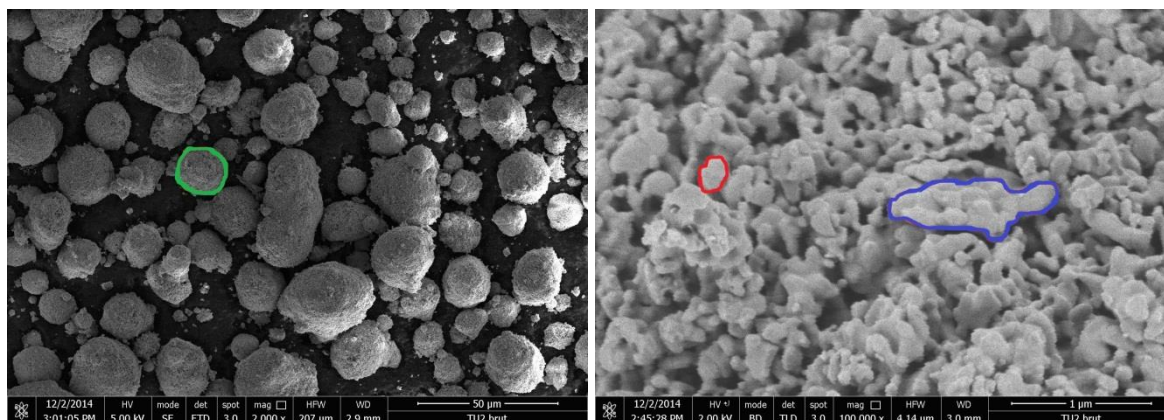


Figure 30 : Micrographies MEB d'une poudre UO₂ obtenue par voie humide (lot TU2-792)
 Les cristallites sont cerclées de rouge, les agrégats sont cerclés de bleu et les agglomérats de vert

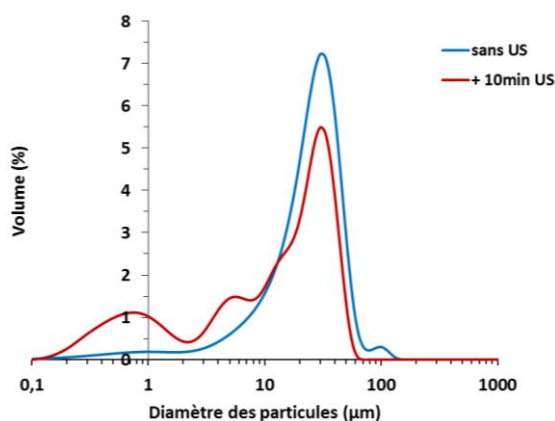


Figure 31 : Distribution granulométrique de la poudre UO₂ (lot TU2-792) avant et après application des ultrasons (US)

3.1.2 Poudres d'oxydes de niobium

Les trois poudres d'oxyde de niobium utilisées sont NbO, NbO₂ et Nb₂O₅, commercialisées par la société Alpha Aesar. Les numéros de lots de chacune des poudres sont donnés en **Annexe 8**. La poudre NbO₂ présente une pureté supérieure à 99 %, la poudre Nb₂O₅ est pure à 99,9985 % et celle de NbO n'est pas précisée.

3.1.2.1 Caractérisation des poudres NbO_x de départ

Poudre NbO brute

Sa surface spécifique est égale à 0,2 m².g⁻¹, valeur relativement faible présageant une faible réactivité. La réactivité est ici définie du point de vue des échanges avec l'atmosphère ou des réactions surfaciques (principalement l'oxydation). L'examen des courbes granulométriques sans ou avec application de 10 minutes d'ultra-sons (**Figure 32**) montre une distribution granulométrique relativement large, la taille de ses particules allant de 1 à environ 150 µm. Après traitement aux ultrasons, deux populations de tailles de particules restent présentes : l'une centrée autour de 100 µm, l'autre inférieure à 10 µm. Cela indique que cette poudre contient vraisemblablement des agglomérats et agrégats de taille importante (~100 µm) dont une partie au moins peut être redispersée pour donner des particules de taille inférieure à 10 µm. L'analyse par MEB (**Figure 33**) confirme cette hypothèse en révélant des particules compactes, facettées, de tailles très variables pouvant atteindre 100 µm.

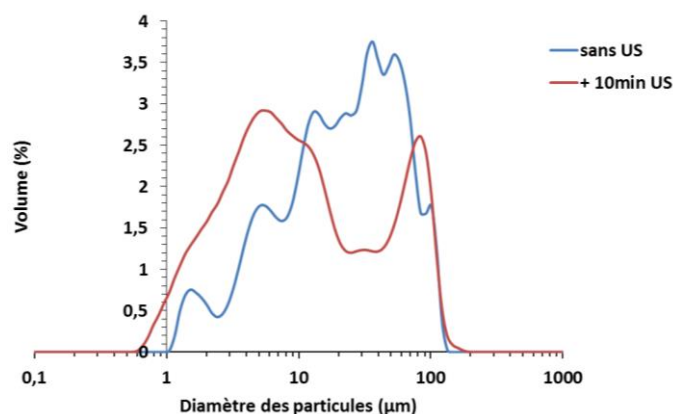


Figure 32 : Distribution granulométrique de la poudre NbO avant et après application des ultrasons (US)

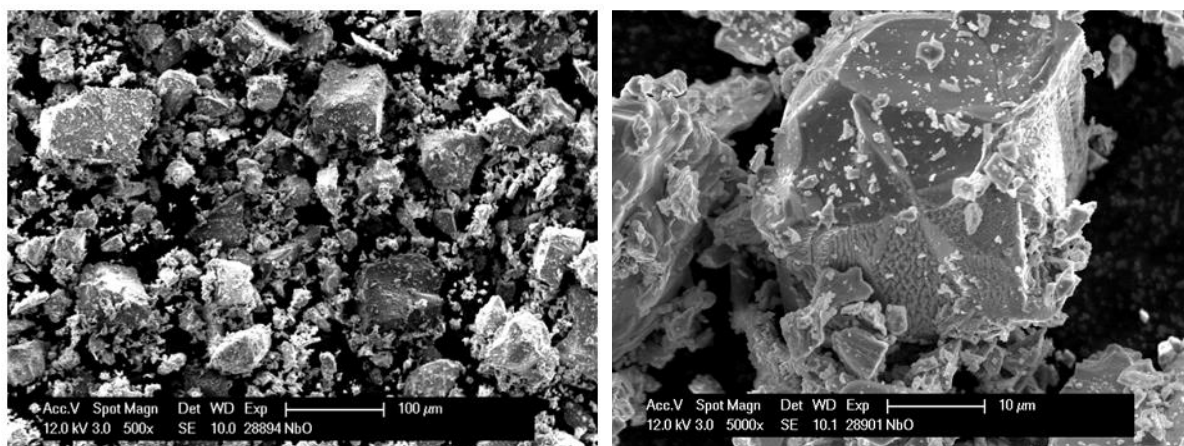


Figure 33 : Micrographies de la poudre NbO (MEB en mode électrons secondaires)

Poudre NbO₂ brute

La poudre NbO₂ présente une surface spécifique de $1,36 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (analyses BET), supérieure à celle de NbO. Elle sera donc a priori plus réactive que NbO. L'application des ultrasons sur la poudre en suspension montre la disparition des agglomérats les plus importants ($> 100 \mu\text{m}$) sur la répartition granulométrique (**Figure 34**). Toutefois l'impact des ultrasons reste limité avec la présence résiduelle d'ensemble de particules consolidées de grandes dimensions. Cela correspond en fait à un système agrégats/agglomérats dont les tailles varient de 1 à $100 \mu\text{m}$ (majoritairement centrés autour de $10 \mu\text{m}$). Contrairement à la poudre NbO, nous observons sur les micrographies MEB des cristallites de taille régulière, submicroniques (**Figure 35**).

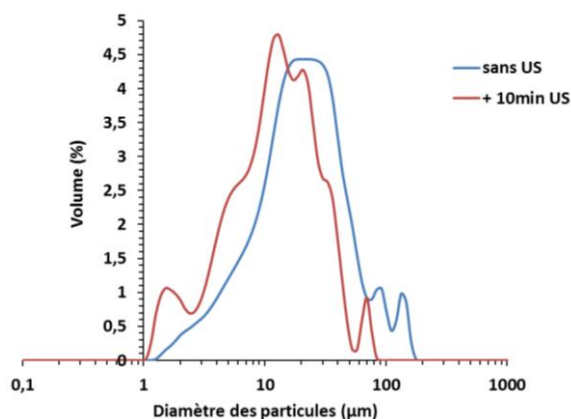


Figure 34 : Distribution granulométrique de la poudre NbO₂ avant et après application des ultrasons (US)

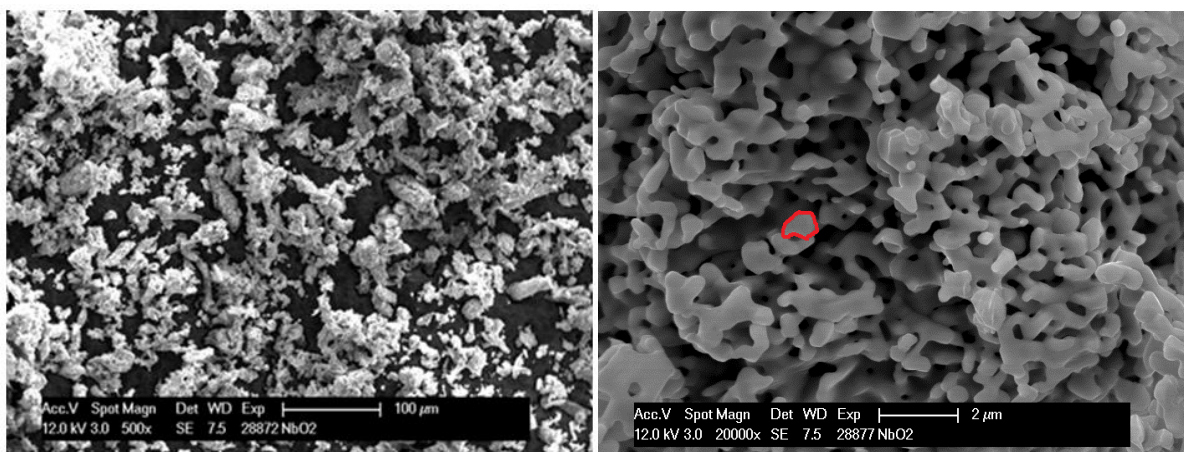


Figure 35 : Micrographies de la poudre NbO₂ (MEB en mode électrons secondaires)
Une cristallite est cerclée de rouge.

Poudre Nb₂O₅ brute

La poudre Nb₂O₅ présente une surface spécifique de $1,30 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (analyses BET), très proche de celle de la poudre NbO₂. Selon les courbes granulométriques avec et sans ultrasons et les micrographies MEB (**Figure 36** et **Figure 37**), la poudre Nb₂O₅ présente des cristallites d'une taille comprise entre 2 et $4 \mu\text{m}$, des agrégats dont la taille est comprise entre 4 et $10 \mu\text{m}$ et des agglomérats allant jusqu'à $400 \mu\text{m}$. Une faible cohésion des agglomérats est observée car la population d'agrégats augmente et celle des agglomérats diminue après l'application des ultrasons. De plus, les micrographies MEB présentent des cristallites sous forme de bâtonnets de longueur comprise entre 2,5

et 5 μm et de largeur inférieure à 1 μm . La poudre est donc essentiellement composée d'agglomérats se détruisant facilement aux ultrasons et d'agrégats plus cohésifs.

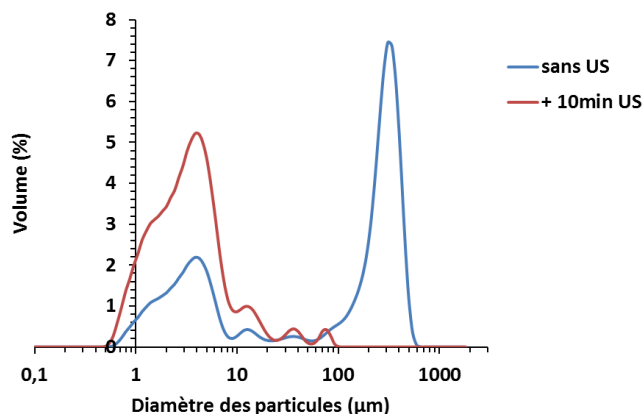


Figure 36 : Distribution granulométrique de la poudre Nb₂O₅ avant et après application des ultrasons (US)

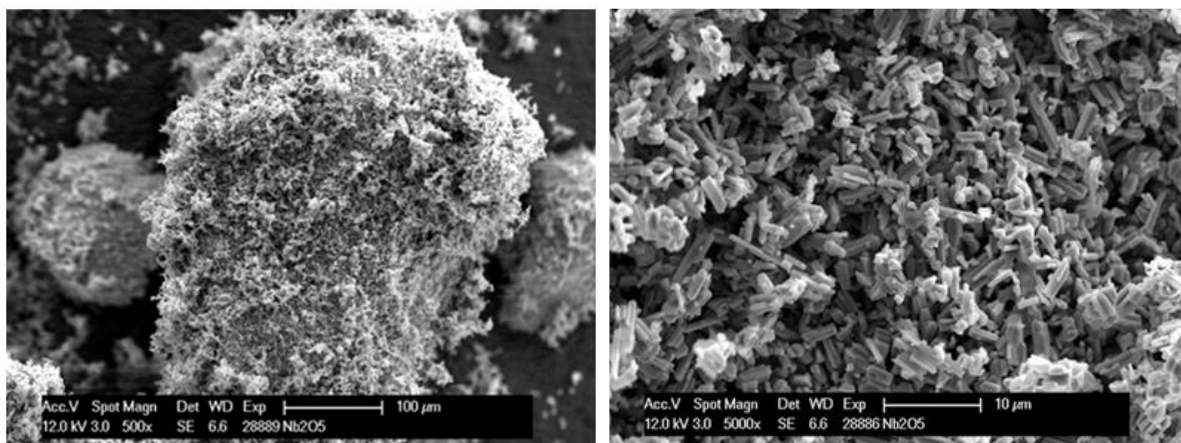


Figure 37 : Micrographies de la poudre Nb₂O₅ (MEB en mode électrons secondaires)

3.1.2.2 Comparaison des poudres NbO_x

Le **Tableau 6** récapitule et compare entre elles les caractéristiques des poudres d'oxyde de niobium de départ. Les trois poudres d'oxyde de niobium sont différentes en termes de morphologie et de distribution granulométrique. La poudre Nb₂O₅ semble la plus éloignée de celle d'UO₂ car avant application des ultrasons, elle présente des agglomérats allant jusqu'à 400 μm . De plus, toutes les poudres présentent des agglomérats d'une taille atteignant quelques centaines de microns, supérieure à celle des agglomérats de la poudre UO₂ (10 à 40 μm). La surface spécifique des poudres montre que la poudre NbO présente une plus faible réactivité que les poudres NbO₂ et Nb₂O₅. Cependant, la surface spécifique des trois poudres reste inférieure d'un facteur 3 à 10 à celle de la poudre UO₂ ($S_{\text{spe}}(\text{UO}_2) = 2,91 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Ces constatations nous conduisent à réaliser un broyage des poudres NbO_x avant l'étape de mélange, afin de rapprocher leurs granulométries de celle d'UO₂ et de garantir une meilleure répartition du dopant dans la matrice UO₂. La présence d'agglomérats résiduels pourrait en effet potentiellement nuire à la bonne densification des pastilles, voire conduire à une microstructure finale hétérogène.

Concernant la poudre Nb₂O₅, la faible cohésion des agglomérats laisse toutefois présager qu'un mélange moins énergétique qu'un broyage pourrait potentiellement suffire à la désagglomérer.

Tableau 6 : Comparaison des propriétés des trois poudres d'oxyde de niobium (NbO, NbO₂ et Nb₂O₅)

Propriétés	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
Distribution granulométrique des particules NbO_x	Distribution large : particules : ~ 1 à 150 µm Particules fragmentées Pas d'agglomérat	Systèmes agrégats/agglomérats très consolidés : ~ 1 à 100 µm Liaisons solides entre les cristallites (< 1 µm)	Cristallites en bâtonnets : 2 à 4 µm Agrégats : 4 à 10 µm Agglomérats : ~ 10 à 400 µm
Surface spécifique (m².g⁻¹)	0,2	1,36 ± 0,02	1,30 ± 0,02

3.2 DIMENSIONNEMENT

3.2.1 Calculs de dimensionnement

Afin de contrôler la pression partielle d'oxygène dans un domaine où la forme corrosive TeI₂, générée par la fission, n'est pas stable, il faut introduire une certaine quantité de dopant limitant les variations de P_{O₂} par son effet tampon. Dans nos conditions d'études (Cf. § 1.6.1), soit pour un taux de combustion de 3,1 % (30 GWj.t⁻¹ U), la capacité tampon minimale à engager est de 0,008 mol O en excès. mol⁻¹ U initial, soit 0,257 mol O. mol⁻¹ U fissionné. Le dimensionnement de cette quantité est détaillé au chapitre 1 (§ 1.6.1). Il faut savoir également que les taux de dopants sont calculés pour un burn-up maximum de 5 % atomique (48,25 GWj.t⁻¹ U). Cela donne donc, pour un système tampon équimolaire en oxydant et en réducteur, les valeurs suivantes :

- pour le **tampon Nb₂O₅/NbO₂ : 1,23 % massique de NbO_{5/2} et 1,16 % massique de NbO₂ soit 2,39 % massique du mélange équimolaire (NbO_{5/2} + NbO₂) ;**
- pour le **tampon NbO₂/NbO : 0,59 % massique de NbO₂ et 0,51 % massique de NbO soit 1,10 % massique du mélange équimolaire (NbO₂ + NbO).**

Les calculs pour déterminer ces quantités sont détaillés dans l'**Annexe 9**. A noter que l'expression % m en Nb₂O₅, utilisée par ailleurs dans le document, renvoie en fait au % massique en NbO_{5/2} comme cela est mentionné dans l'**Annexe 9**.

3.2.2 Teneurs en dopant

Des études préliminaires à ces travaux de thèse ont mis en œuvre des pastilles dopées avec différentes teneurs globales en oxydes de niobium : 0,5, 1 et 3 % massique, se situant donc dans le domaine des teneurs déterminées par les calculs de dimensionnement. Cependant, ces essais préliminaires

[Pennisi, 2012] ont montré qu'une détérioration (fissuration) des pastilles dopées apparaît au-delà de 1 % m en oxydes de niobium, le phénomène augmentant avec la teneur en niobium.

Ces résultats nous ont alors amenés à tester différentes teneurs en dopant, afin d'aboutir à un compromis entre une faible dégradation des pastilles au frittage et une capacité tampon significative pour réaliser nos travaux. La conséquence d'une diminution de la teneur en dopant est une diminution de la capacité tampon en oxygène du matériau et donc une efficacité moindre en réacteur. Nous rappelons que, comme c'est la phase précipitée qui participe essentiellement à l'effet tampon, il faut considérer une teneur supérieure à 0,5 % massique en Nb₂O₅, valeur limite de solubilité du niobium dans UO₂ admise dans la littérature (Cf. § 2.3.3).

Pour les essais décrits dans ce travail, les teneurs sélectionnées sont :

- Pour l'optimisation du procédé de fabrication : 0,8 et 1 % massique pour les tampons Nb₂O₅/NbO₂ et NbO₂/NbO,
- Pour la caractérisation fine des échantillons : 0,8 % massique pour les tampons Nb₂O₅/NbO₂ et NbO₂/NbO.

Tous les mélanges de tampons sont équimolaires en Nb.

Ces teneurs sont suffisamment importantes pour obtenir un effet tampon significatif dans le cadre de ces travaux de thèse ; une optimisation ultérieure sera nécessaire afin de parvenir à atteindre les valeurs théoriques calculées en vue d'une irradiation en réacteur.

3.3 CHOIX ET OPTIMISATION DU PROCEDE

3.3.1 Introduction au procédé de fabrication

Les pastilles UO₂ dopé NbO_x sont élaborées par métallurgie des poudres à partir d'une poudre d'oxyde d'uranium appauvri et des poudres NbO, NbO₂ et Nb₂O₅. Quatre étapes sont nécessaires pour obtenir des pastilles dopées denses : traitement et mélange des poudres, granulation mécanique, mise en forme et frittage.

La première étape consiste donc à préparer le mélange des poudres UO₂ et NbO_x grâce à des opérations de broyage/mélange dans le but d'obtenir un mélange homogène. Un broyage des poudres NbO_x est réalisé, préalablement à leur mélange avec la poudre UO₂. Différents types de mélange ont été évalués, plus ou moins énergétiques : le broyeur planétaire et le mélangeur à turbine.

La deuxième étape est la granulation mécanique. Elle permet de conférer à la poudre une meilleure coulabilité, caractéristique importante pour remplir convenablement les matrices de presses dans des conditions industrielles. Cette étape consiste à précompacter la poudre sous une faible pression (80 MPa) puis à concasser les compacts obtenus en granulés. Un tamisage/forçage avec un tamis d'ouverture de maille égale à 630 µm permet de maîtriser la fraction granulométrique (< 630 µm).

La troisième étape consiste en la mise en forme du granulé par pressage uni-axial à pression élevée (400 MPa), afin d'obtenir des comprimés atteignant 55 à 65 % de la densité théorique du matériau.

La quatrième et dernière étape est le frittage, qui permet de densifier les pastilles pour les consolider jusqu'à atteindre au moins 95 % de la densité théorique. Les conditions thermodynamiques appliquées aux comprimés sont choisies de manière à réduire UO_{2+x} en UO₂ stœchiométrique sans influencer sur le tampon rédox.

Dans les paragraphes suivants, l'étude des paramètres de certaines étapes est présentée, en particulier pour le mélange et le cycle de frittage (paliers en température, atmosphère de frittage).

3.3.2 Broyage des poudres d'oxyde de niobium

Les caractéristiques propres des poudres (morphologie, taille de grains ou pureté) ont une influence sur le frittage et sur la qualité finale des pastilles (Cf. § 2.1.5.2.3). Lorsque le facteur d'agglomération des particules constituant la poudre est grand, la vitesse de densification diminue. Pour obtenir des pastilles frittées avec une densité finale élevée (> 95 % d_{th}), il est important que la poudre de départ comporte le moins d'agglomérats possible et présente une distribution granulométrique étroite avec de fines particules [Liu, 1999]. Un broyage préalable des poudres NbO_x est donc primordial pour casser les agglomérats présents dans ces poudres. De plus, la granulométrie se rapprochera alors de celle de la poudre UO₂ et le mélange sera plus homogène.

Un broyage des poudres d'oxyde de niobium de départ a donc été réalisé manuellement dans un mortier en agate pendant dix minutes. La granulométrie après broyage est caractérisée par granulométrie laser afin d'évaluer l'efficacité du broyage.

3.3.2.1 Caractérisation des poudres NbO_x après broyage

Poudre NbO broyée

La poudre NbO broyée présente une distribution granulométrique plus fine que celle de la poudre brute, qu'elle ait été traitée sans ou avec ultrasons (**Figure 38**). En effet, l'étendue granulométrique après broyage va de 0,6 à 10 µm environ, alors qu'elle atteignait 150 µm pour la poudre non broyée. Le broyage a donc bien permis de faire disparaître les agglomérats peu cohésifs de NbO.

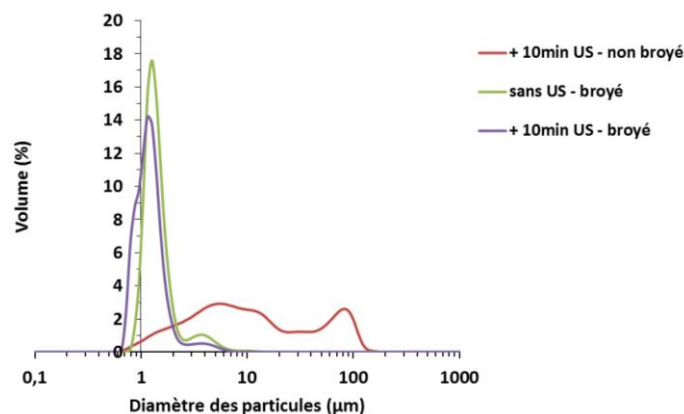


Figure 38 : Distribution granulométrique des particules de poudre NbO broyée avant et après application des ultrasons (US)

Poudre NbO₂ broyée

La poudre NbO₂ broyée présente une distribution granulométrique assez large (**Figure 39**) : de 0,6 à environ 150 µm. Une forte population apparaît aux alentours de 200 µm pour le produit sans traitement aux ultrasons. Cette population se réduisant avec l'application des ultrasons, elle est vraisemblablement constituée d'agglomérats peu cohésifs. Parallèlement, de plus fines particules apparaissent, de taille comprise entre 0,6 et 1 µm. Le broyage a produit des particules plus fines, dont une partie s'est probablement ré-agglomérée, conduisant à l'apparition d'agglomérats dont la taille est voisine de 100 µm. Il a donc permis d'affiner la poudre de départ, tout en ne faisant pas disparaître les agrégats de tailles proches de 10 µm. Le procédé de mélange avec UO₂ devra également être choisi de façon à ce que les agglomérats les plus importants (~ 100 µm) soient cassés.

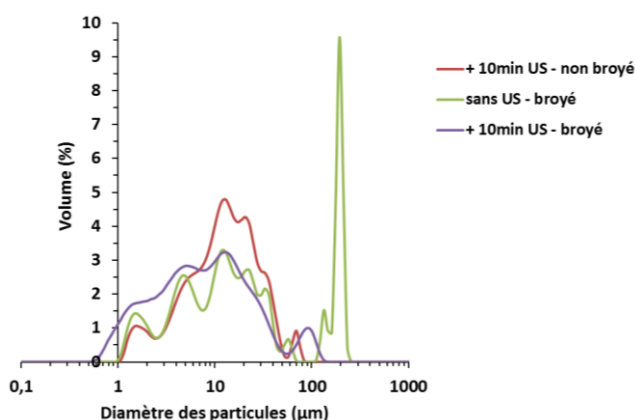


Figure 39 : Distribution granulométrique des particules de poudre NbO₂ broyée avant et après application des ultrasons (US)

Poudre Nb₂O₅ broyée

Le broyage manuel de la poudre Nb₂O₅ ne permet de faire disparaître que les agglomérats les plus importants en taille (~ 100 µm) (**Figure 40**). Les pics, autour de 4 µm, indiquent la présence d'agrégats consolidés, puisqu'ils ne disparaissent pas sous l'action des ultrasons. Il reste donc des systèmes agrégats/agglomérats dont la taille varie entre 20 et 80 µm. Le broyage a été de faible efficacité et il a simplement permis d'éliminer les plus gros agglomérats de la poudre Nb₂O₅. Toutefois, cela n'est pas trop préjudiciable car la poudre brute possède déjà une majorité de particules de taille relativement faible (~ 5 µm).

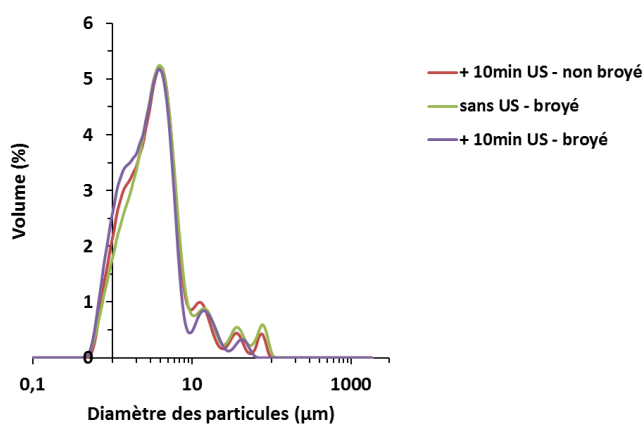


Figure 40 : Distribution granulométrique des particules de poudre Nb₂O₅ broyée avant et après application des ultrasons (US)

3.3.2.2 Conclusion

Le broyage des poudres d'oxyde de niobium a permis de faire disparaître les agglomérats peu cohésifs et en particulier ceux de grande taille autour de 100 μm . Un affinement des distributions granulométriques qui devrait faciliter l'homogénéité du mélange avec UO₂ est ainsi obtenu, à l'exception de la poudre de NbO₂ (**Figure 41**).

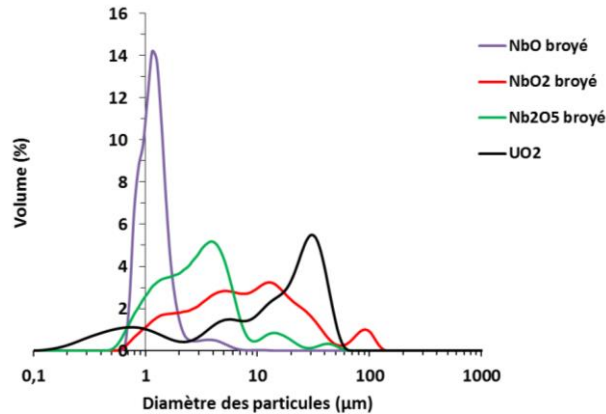


Figure 41 : Distribution granulométrique de la poudre UO₂ et des particules de poudres NbO_x broyées, après application de 10 min d'ultrasons

3.3.3 Influence du mode de mélange

L'influence du mode de mélange a été évaluée à partir de deux types d'équipements :

- *le broyeur planétaire* : en milieu liquide le mélange très énergétique des poudres sera intime mais ce broyage est susceptible de modifier les caractéristiques de la poudre à l'échelle de l'agrégat.
- *le mélangeur à turbine* : moins énergétique que le broyeur planétaire, il aura moins d'impact sur les caractéristiques intrinsèques de la poudre mais avec le risque d'obtenir un mélange de moindre qualité (si de gros agglomérats/agrégats persistent par exemple).

3.3.3.1 Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire utilisé (FRITSCH Pulverisette Analysette Laborette) est constitué d'un disque sur lequel est fixée une jarre de broyage de contenance 290 cm³. La jarre est en carbure de tungstène ($m_{\text{vol}} = 15,63 \text{ g.cm}^{-3}$) et contient 10 billes de broyage en carbure de tungstène de diamètre 10 mm. Le broyage est de type mécanique et l'opération peut être réalisée en milieu liquide (alcool) pour augmenter l'efficacité du co-broyage des éléments introduits [Seiss, 1995]. Lorsqu'il est mis en route, le disque tourne et la jarre tourne sur elle-même dans le sens inverse. Ce broyage se fait donc par impact : les particules sont broyées sous le choc de deux billes ou des billes contre la paroi. Un phénomène d'attrition peut être aussi présent lors du frottement des particules avec les corps broyants (billes en WC) [Seiss, 1995]. Ce type de mélange est théoriquement suffisamment énergétique pour conduire à la fracturation d'agrégats et potentiellement à une augmentation de la surface spécifique initiale.

Du fait de l'énergie thermique produite par ce type de broyage, la durée a été limitée à 15 minutes afin de ne pas risquer d'oxyder davantage la poudre d'UO₂. La vitesse de rotation est fixée à 270 tours par minute. Un ajout d'éthanol (environ 60 ml pour 100 g de poudre) a été réalisé afin d'assurer un bon broyage. La jarre est ensuite ouverte puis placée au moins 12 h dans une étuve à 60°C sous air afin de permettre l'évaporation complète de l'alcool avant la récupération du mélange introduit. Ce mélange, sous forme de boue sèche, est ensuite passé au tamis avec une maille grossière (800 µm).

3.3.3.2 Mélangeur à turbine

Le mélangeur à turbine mobilise beaucoup moins d'énergie que le broyeur planétaire et reste en milieu sec pendant toute la durée de l'opération. Il constitue un mélange convectif qui tend à fluidiser le lit de particules [Demevre, 2004]. Dans notre cas, nous utilisons le mélangeur à turbine de marque Teledyne Readco qui est constitué d'une hélice à six pales (**Figure 42**) pour permettre un bon mélange. La rotation rapide de l'hélice permet la désagglomération de la poudre et le mélange entre UO₂ et les oxydes de niobium. La poudre est mise dans l'appareil (jarre de contenance de 800 cm³) pendant 45 minutes avec une vitesse de rotation de l'hélice égale à 3000 tr.min⁻¹ alors que le pot tourne à 60 tr.min⁻¹.



Figure 42 : Hélice à six pales du mélangeur à turbine

3.3.3.3 Caractérisations

Compte tenu que la granulométrie de la poudre NbO est la plus éloignée de celle d'UO₂ et que celle de NbO₂ présente la distribution granulométrique la plus large, l'impact de la technique de mélange a été étudié sur la composition (UO₂ + NbO₂ + NbO). La teneur du dopant (NbO₂ + NbO) est fixée à 1 % massique au total avec une proportion équimolaire du couple rédox.

3.3.3.3.1 Rapport O/U et surface spécifique

Le rapport O/U a été mesuré par thermogravimétrie. Le traitement thermique appliqué est constitué d'une montée en température de 10°C.min⁻¹ sous air jusqu'à un palier à 900°C pendant 1 h. UO₂ s'oxyde alors en U₃O₈ et le rapport est déterminé en fonction de la prise de masse de l'échantillon. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET.

Quelle que soit la technique de broyage/mélange mise en œuvre, le rapport O/U et la surface spécifique de la poudre dopée, obtenus après mélange, évoluent de manière identique. Ainsi, la poudre s'oxyde légèrement, le rapport O/U passant de 2,20 à 2,25 et la surface spécifique passe de 2,91 à 3,0 ± 0,03 m².g⁻¹.

Nous nous attendions à une plus forte augmentation du rapport O/M et de la surface spécifique dans le cas du broyeur planétaire, technique supposée beaucoup plus énergétique. L'impact des deux technologies de mélange-broyage apparaît donc équivalent pour les deux caractéristiques mesurées. L'augmentation relativement faible de la surface spécifique pour le broyeur planétaire semble indiquer une faible efficacité du broyage en milieu humide sur cette poudre UO₂.

3.3.3.3.2 Morphologie de la poudre

Des micrographies des mélanges UO₂ – NbO_x ont été réalisées par MEB (en électrons secondaires) et sont reportées sur les **Figure 43** et **Figure 44**. Les deux poudres sont sensiblement similaires, avec des agglomérats de tailles comprises entre 5 et 25 µm. A plus fort grossissement, nous remarquons que les grains élémentaires de chaque poudre ne présentent pas de différence significative de taille (< 1 µm) et qu'ils sont fortement liés (présence d'agrégats). Ces observations, couplées avec la faible évolution de la surface spécifique, montrent donc que les agrégats n'ont été que partiellement détruits.

Le type de mélangeur utilisé (broyeur planétaire ou mélangeur à turbine) ne modifie donc pas la morphologie de la poudre obtenue après mélange d'UO₂ et NbO_x.

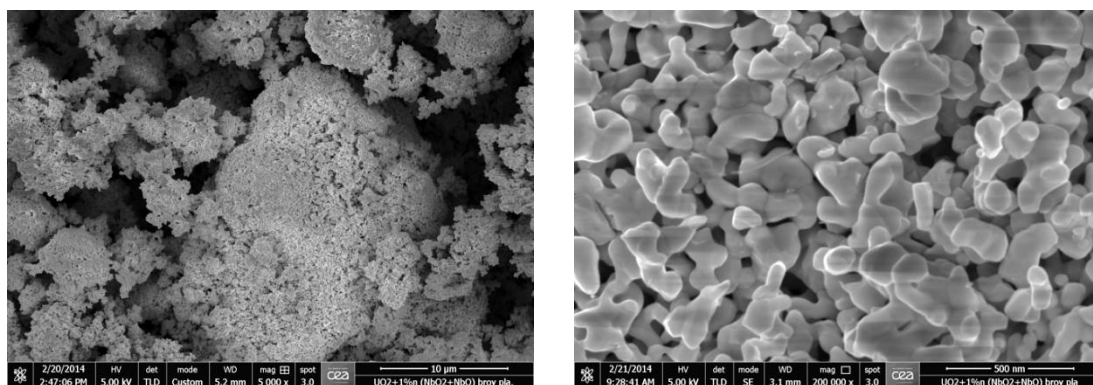


Figure 43 : Micrographies de poudres UO₂ – (NbO₂+NbO) après mélange au broyeur planétaire

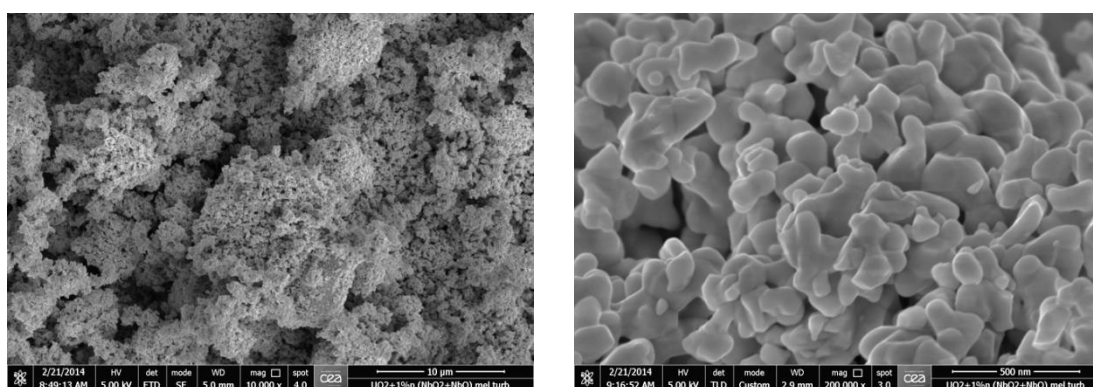


Figure 44 : Micrographies de poudres UO₂ – (NbO₂+NbO) après mélange au mélangeur à turbine

3.3.3.3.3 Comportement en densification

Afin de mieux définir l'impact du mode de mélange des poudres sur les pastilles frittées, nous avons étudié le comportement en densification de ces dernières par des essais de dilatométrie (mesure du retrait linéique axial en fonction de la température). Le cycle thermique commence sous Ar/5% H₂

jusqu'à la fin d'un premier palier de 2 h à 450 °C. Il se poursuit ensuite sous argon ultra pur jusqu'à la fin du traitement thermique qui comprend donc la montée en température de 450°C à 1700°C, le palier de 4 h à 1700°C puis le refroidissement. Les motivations qui ont conduit au choix de ce cycle thermique particulier sont expliquées ultérieurement au paragraphe 3.3.4.

Tous les frittages ou traitements thermiques ont été réalisés soit dans le dilatomètre soit dans un four de frittage dont les caractéristiques sont détaillées en **Annexe 10**. De même, la composition des gaz (Ar/5% H₂ et ArUP) utilisés lors de ces traitements est détaillée en **Annexe 11**.

Les cinétiques de densification de pastilles UO₂ dopé à 1% massique de (NbO₂ + NbO) selon les deux modes de mélange (broyeur planétaire ou mélangeur à turbine) sont présentées sur la **Figure 45**.

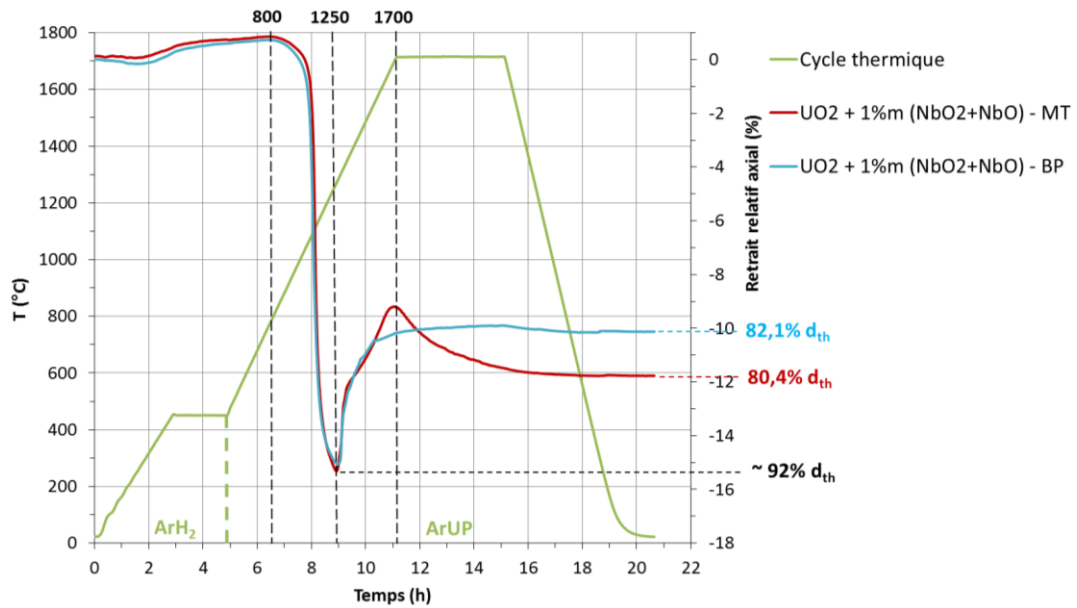


Figure 45 : Retrait relatif axial de pastilles UO₂ seul ou dopé à 1 % m de (NbO₂ + NbO) en fonction du temps et du mode de mélange (MT : Mélangeur à Turbine ; BP : Broyeur Planétaire)

Les cinétiques de densification des pastilles dopées sont similaires jusqu'à environ 1600°C. Elles peuvent être découpées en quatre zones, matérialisées par les pointillés verticaux sur la **Figure 45**.

- La première zone (20 – 800 °C) est attribuée à la dilatation du matériau sous l'action de la température.
- La deuxième zone correspond à la densification des pastilles et s'étend de 800 à 1250 °C environ. Le début de densification (vers 800 °C) et la vitesse de densification des deux pastilles dopées sont identiques. Cette densification progresse vite (courbe très pentue) et pourrait être révélatrice de la présence d'une phase liquide [Bernache, 1993], hypothèse qui sera confirmée par la suite (Cf. § 4.2.3).
- La troisième zone, commençant à 1250 °C, marque le début d'un phénomène très marqué de dé-densification (expansion de 5 à 6 % linéaire).
- La dernière zone, où les allures des deux courbes divergent, commence à partir de 1700 °C. UO₂ MT présente en effet une re-densification lors du palier à 1700°C d'environ 5 % d_{th} (après avoir atteint une densité d'environ 76,0 d_{th}), alors que le retrait d'UO₂ BP se stabilise. Les densités finales des pastilles restent tout de même proches : 80,4 ± 0,5 % d_{th} pour l'échantillon MT et 82,1 ± 0,5 % d_{th} pour BP. L'incertitude de mesure sur la densité

géométrique est relativement élevée du fait de la présence de défauts macroscopiques dans la pastille.

Nous concluons que les deux modes de mélanges testés ici (broyeur planétaire et mélangeur à turbine) ne conduisent pas à des cinétiques de densification sensiblement différentes. En effet, très peu de différences sont observées entre les deux courbes en dessous de 1600°C et, malgré un écart de comportement observé au-dessus de 1600°C, les pastilles présentent finalement des densités finales voisines.

Le phénomène important de dé-densification observé à température élevée sera analysé plus en détail au paragraphe 3.3.4.2.2.

3.3.3.3.4 Microstructure

Deux poudres d'UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO), obtenues à partir de chacun des deux modes de mélange, ont été frittées selon le même cycle thermique que celui de la dilatométrie (**Figure 46**) :

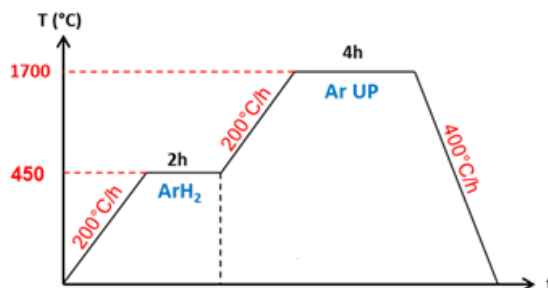


Figure 46 : Cycle de frittage appliqué aux comprimés UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO) obtenus par un mélange soit au broyeur planétaire, soit au mélangeur à turbine

La **Figure 47** montre la présence de très nombreuses porosités intra- et intergranulaires, dont certaines de très grandes tailles. Elles sont réparties de manière homogène sur l'ensemble des pastilles. Les grains ont sensiblement la même taille quel que soit le procédé de mélange des poudres mis en œuvre : $45 \pm 10 \mu\text{m}$ pour la pastille MT (mélangeur à turbine) et $46 \pm 10 \mu\text{m}$ pour la pastille BP (broyeur planétaire). Un grossissement granulaire apparaît donc lors du frittage des pastilles dopées ; la taille de grains de pastilles UO₂ standard étant d'environ $10 \mu\text{m}$. Nous observons également sur toute la pastille une hétérogénéité dans la taille des grains : celle-ci varie entre $25 \pm 5 \mu\text{m}$ et $95 \pm 20 \mu\text{m}$. De plus, nous remarquons sur toutes les pastilles que les grains sont plus gros autour des grosses porosités, avec une taille moyenne de $78 \pm 15 \mu\text{m}$.

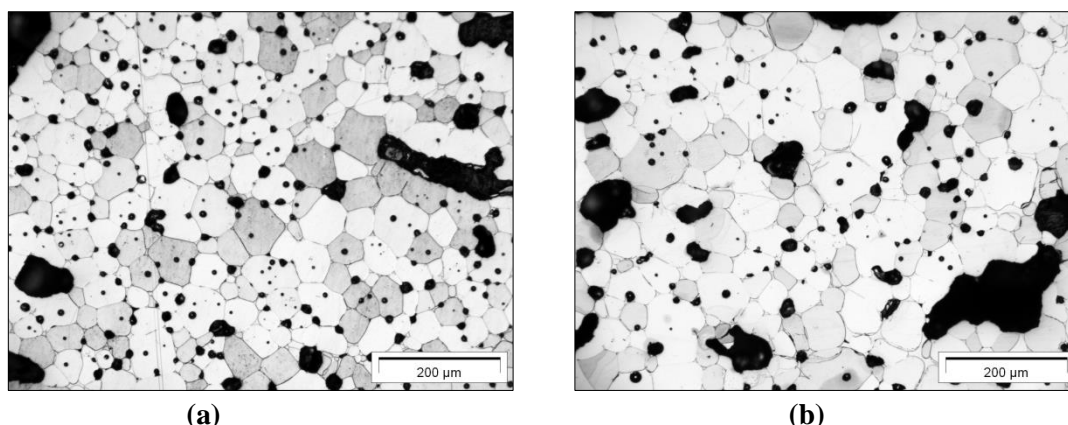


Figure 47 : Microstructures obtenues au microscope optique des pastilles UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO) mélangées (a) au mélangeur à turbine et (b) au broyeur planétaire

Pour conclure, les poudres, de composition UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO), mélangées soit au broyeur planétaire soit au mélangeur à turbine, conduisent après frittage à des céramiques très peu denses et dont la porosité et la taille de grains sont du même ordre de grandeur. **La présence des oxydes de niobium** (NbO₂ et NbO initialement introduits) **se traduit également par un grossissement granulaire** marqué, quel que soit le mode de mélange des poudres utilisé. Ce dernier n'a pas d'influence notable sur la microstructure des pastilles frittées.

3.3.3.3.5 Composition chimique

Des analyses par MEB, associées à la microanalyse par spectroscopie de rayons X en dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées pour étudier la composition chimique des pastilles dopées en niobium ; et se faire une idée de l'homogénéité de la répartition du niobium dans UO₂. Les micrographies d'une céramique issue d'une poudre UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO) mélangée au broyeur planétaire et frittée sous argon ultra pur pendant 4 h à 1700°C sont présentées ici (**Figure 48**).

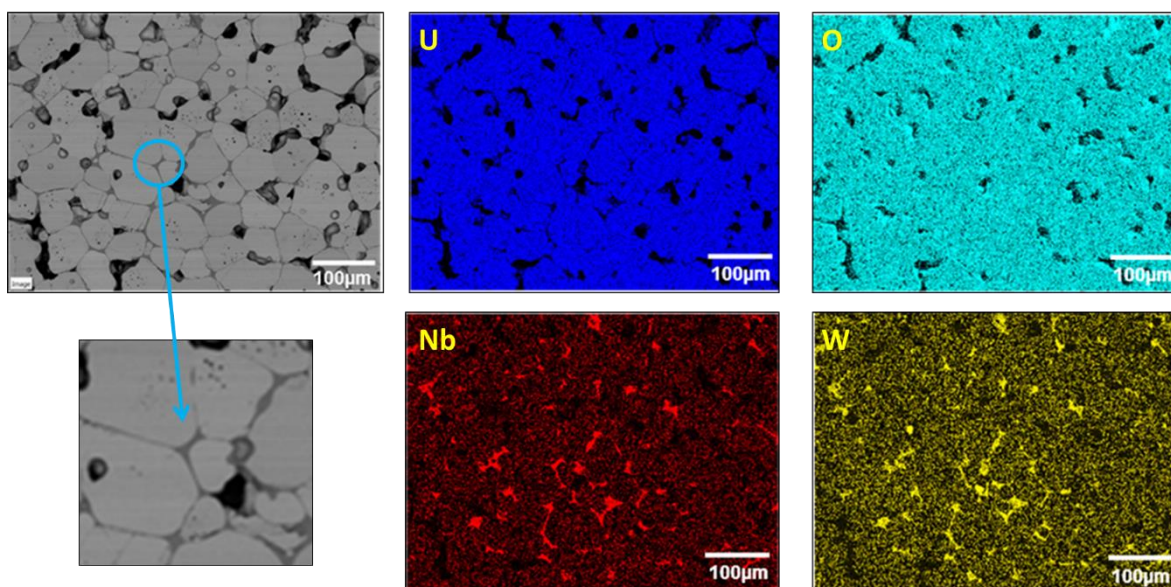


Figure 48 : Micrographie et cartographies EDX d'une pastille issue d'une poudre UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO) mélangée au broyeur planétaire frittée à 1700°C sous Ar ultra pur
Un exemple de précipité (phase gris foncé) est cerclé de rouge.

Une phase gris foncé est observée sur la micrographie MEB en électrons secondaires, en particulier au niveau des joints triples des grains d'UO₂ (cercle bleu sur la **Figure 48**). La forme de cette phase précipitée est caractéristique de la présence d'une phase liquide pendant le frittage (mouillage des grains). Cette observation est en accord avec la vitesse de densification élevée relevée sur les courbes dilatométriques précédentes. La présence de précipités au sein des échantillons frittés est attendue car la solubilité du niobium dans UO₂ est estimée entre 0,3 et 0,5 % m de Nb₂O₅ [Harada, 1996 – Assmann, 1981 – Song, 1999] et le dopage est ici de 1 % massique. Ces précipités sont constitués principalement de niobium et d'oxygène, mais du tungstène est également détecté, provenant probablement d'une pollution lors de l'étape de mélange au broyeur planétaire (bol et billes en WC). Cela est confirmé par le fait que l'échantillon UO₂ + 1 % m (NbO₂ + NbO) ayant subi l'étape de mélange avec le mélangeur à turbine ne présente aucune trace de tungstène alors que les autres éléments (U, O et Nb) sont bien présents aux mêmes endroits (U et O au niveau de la matrice, Nb et O au niveau des précipités aux joints de grains).

Pour conclure, **quel que soit le type de mélange utilisé (broyeur planétaire et mélangeur à turbine), des précipités composés d'oxyde de niobium sont observés aux joints de grain. La forme de ces précipités suggère qu'ils sont issus d'une phase liquide transitoire prenant place lors du frittage.** La présence de tungstène est détectée dans la pastille préparée par mélange au broyeur planétaire, ce qui peut être attribué à une pollution liée au media de broyage.

3.3.3.4 Conclusion

Au vu de l'ensemble des analyses décrites ci-dessus, les deux méthodes de mélange des oxydes de niobium dans la poudre d'UO₂ apparaissent sensiblement équivalentes aussi bien au niveau de la qualité du mélange (homogénéité) qu'au niveau des propriétés du matériau final (rapport O/U et surface spécifique du mélange pulvérulent, comportement en densification, densité et microstructure). La seule nuance observée réside dans la pollution au tungstène apportée par le broyeur planétaire. Notre choix se porte donc préférentiellement sur le mélangeur à turbine, non polluant, et qui de surcroît fonctionne en milieu sec ce qui est favorable dans la perspective d'une potentielle industrialisation du procédé.

Les prochains mélanges seront donc réalisés au mélangeur à turbine pendant 45 minutes avec des vitesses de rotation de 3000 tr.min⁻¹ pour l'hélice et de 60 tr.min⁻¹ pour le pot.

3.3.4 Optimisation du cycle de frittage

Le frittage d'UO₂ a pour objectif d'obtenir des pastilles denses, présentant notamment une bonne résistance mécanique. Cette étape importante passe par la détermination d'un cycle thermique adapté au matériau considéré ainsi qu'aux propriétés finales recherchées. Le frittage des pastilles d'UO₂ s'effectue classiquement à 1700°C sous atmosphère réductrice (H₂ ou Ar/x% vol H₂) [Kutty, 2002]. Cependant, plusieurs autres paramètres peuvent influencer le frittage comme la vitesse de montée en température ou la durée du palier (Cf. § 2.1.5.2). L'optimisation du frittage a donc été étudiée au travers de ces différents paramètres en gardant comme objectif principal l'obtention de pastilles suffisamment denses pour disposer d'échantillons exploitables.

D'après les caractérisations précédentes, une augmentation du rapport O/U de 2,3 % (O/U_{initial} = 2,20) est observée quel que soit le procédé testé de mélange des poudres (Cf. § 3.3.3.3.1). Nous cherchons à obtenir après frittage un oxyde d'uranium stœchiométrique (UO_{2,00}) sans modifier les proportions

initiales du tampon rédox. Sachant que l'activation des réactions d'oxydo-réduction est initiée à partir d'environ 1000°C, il faut donc pouvoir réduire UO_{2+x} en UO₂ stœchiométrique avant d'atteindre 1000°C. Nous devons donc, dans un premier temps, réduire UO_{2+x}, (étape de prétraitement) puis dans une deuxième étape, nous considérons le frittage d'UO_{2,00} dopé NbO_x.

3.3.4.1 Réduction préalable d'UO_{2+x}

L'objectif, ici, est de définir une première étape pour réduire UO₂ sur-stœchiométrique avant le début de la densification des pastilles. Plusieurs solutions sont envisagées ci-dessous.

3.3.4.1.1 *Réduction d'UO_{2+x} avant mélange*

Un des moyens de diminuer cette sur-stœchiométrie trop élevée est de réduire la poudre UO_{2+x} avant le mélange. L'inconvénient de cette solution est qu'elle ajoute une étape supplémentaire (un traitement thermique) au procédé de fabrication. D'autre part, la poudre UO₂ serait alors stœchiométrique avant l'étape de mélange avec les poudres NbO_x. Or UO₂ stœchiométrique pulvérulent possède une grande réactivité et sa cinétique d'oxydation est très rapide. Une telle poudre serait alors difficile à mettre en œuvre dans des conditions industrielles car selon le temps écoulé entre la réduction et le frittage, sa stœchiométrie évoluerait. La solution employée en laboratoire pour s'affranchir de ces problèmes est généralement de faire suivre l'étape de réduction de la poudre d'UO₂ par une oxydation ménagée, de manière à stabiliser le rapport O/U autour d'environ 2,04. La durée totale de ce cycle de réduction-oxydation ménagée est toutefois très longue.

3.3.4.1.2 *Déplacement des proportions initiales du tampon*

L'adaptation des proportions initiales des oxydes de niobium entrant dans la composition du tampon rédox pourrait permettre d'anticiper la réduction à venir. Ainsi, l'oxyde de niobium contenant le moins d'oxygène capterait l'oxygène libéré par la réduction d'UO_{2+x} en UO_{2,00}.

Cette solution ne rajoute pas d'étape au procédé. Cependant, elle nécessite de connaître préalablement la sur-stœchiométrie exacte de chaque lot UO_{2+x} de départ. Il faudrait alors recommencer cette démarche à chaque nouveau lot de poudre UO_{2+x}. Suivant le lot, cette solution pourrait aussi apporter un surcroît de dopant dans le matériau, ce qui n'est pas favorable ; elle n'a donc pas été retenue.

3.3.4.1.3 *Etape de prétraitement dans le cycle thermique*

Une troisième solution consiste à diviser le cycle thermique de frittage en deux étapes :

- La première a pour objet de réduire UO_{2+x} en UO_{2,00}, sous atmosphère réductrice pour des températures inférieures à 1000°C (température d'activation des réactions rédox du niobium).
- La seconde étape consiste à densifier UO₂ dopé sous une atmosphère conduisant à une stœchiométrie finale égale à 2,00 tout en restant, si possible, le plus neutre vis-à-vis du couple rédox.

Le cycle thermique proposé est donc le suivant :

1^{ère} étape, sous Ar/5% H₂ :

- Montée à 200°C.h⁻¹ jusqu'à 450°C,
- Palier de 2 h à 450°C.

2^{ème} étape, sous une atmosphère à définir :

- Montée à 200°C.h⁻¹ jusqu'à 1700°C,
- Palier de 4 h à 1700°C,
- Refroidissement à 400°C.h⁻¹.

Un schéma récapitulant ce cycle de frittage comportant deux paliers en température est présenté en **Figure 49**.

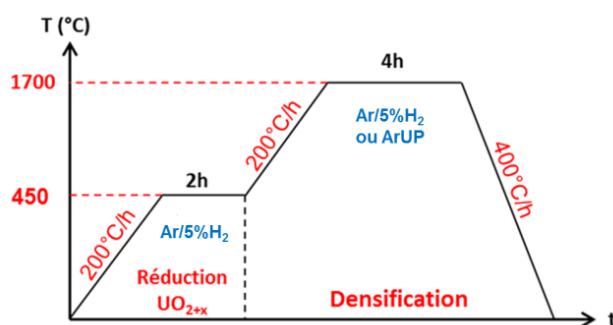


Figure 49 : Cycle thermique en deux étapes avec un changement d'atmosphère Ar/5% H₂ → Ar ultra pur

Ce procédé présente l'avantage de s'adapter aux variations de sur-stœchiométrie des poudres UO₂ de départ sans trop compliquer le procédé de fabrication classique. Le choix s'est donc porté sur cette dernière solution mettant en œuvre une **étape préliminaire de réduction** qui apparaît d'une part la plus robuste vis-à-vis des variations de composition du produit de départ et d'autre part la plus simple à mettre en œuvre.

3.3.4.2 Frittage

L'étape de frittage est nécessaire pour obtenir une densification convenable des pastilles. Deux atmosphères ont été testées :

- *Ar/5% H₂* : atmosphère de frittage d'UO₂ pur, actuellement utilisée en milieu industriel. Elle reste l'atmosphère de référence malgré le risque potentiel de réduire les oxydes de niobium.
- *Argon ultra pur* : considérée comme une atmosphère neutre, elle ne devrait théoriquement pas impacter la stœchiométrie des couples rédox de départ.

La dé-densification observée dans les essais précédents pourrait être attribuée à la présence des oxydes de niobium dans des proportions relativement élevées. Nous avons donc choisi d'abaisser la teneur totale en dopant à 0,8 % massique afin de tenter de limiter le phénomène.

3.3.4.2.1 Frittage sous Ar/5% H₂

Nous nous intéressons en premier lieu au frittage, sous Ar/5% H₂, de comprimés UO₂ non dopé et dopé à 0,8 % massique (une pastille pour chaque couple rédox). Le comportement en densification de ces échantillons est reporté sur la **Figure 50**.

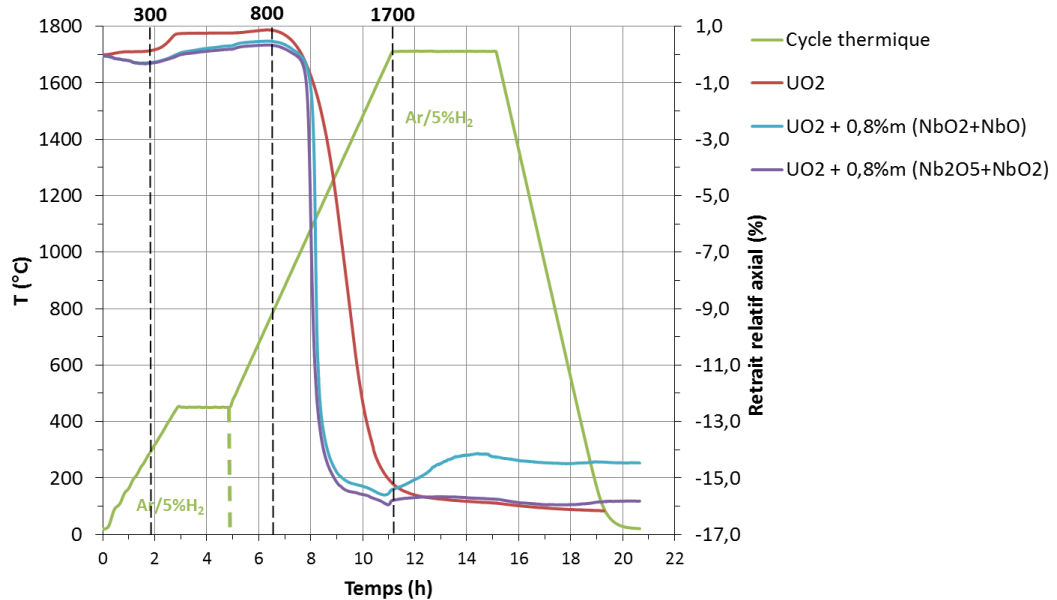


Figure 50 : Retrait relatif axial en fonction du temps de pastilles d'UO₂ non dopé et dopé avec les deux couples rédox, frittées sous Ar/5% H₂

La courbe d'UO₂ non dopé qui sert de référence (courbe rouge) présente un comportement en densification classique. La première partie jusqu'à 800°C correspond à la dilatation du matériau sous l'action de la température (l'épaule observé à 400°C correspond à un accident non représentatif). La seconde partie qui se produit à partir de 800°C, correspond à la densification. La dernière partie prend place à partir du début du palier à 1700°C : la vitesse de densification diminue fortement jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle en fin de palier. La pastille atteint une densité finale de $97,5 \pm 0,2$ % de la densité théorique.

Le comportement en densification des deux pastilles dopées est semblable sauf en fin de frittage. Nous observons toujours, pour les deux couples testés, une première étape de gonflement de la pastille entre 300°C et 850°C environ. La densification, correspondant au deuxième stade, débute vers 850°C. Les vitesses de densification sont nettement plus élevées que celle d'UO₂ non dopé et le comportement dilatométrique des deux échantillons est très proche. Par contre, le dernier stade du frittage diffère pour les deux pastilles. L'échantillon UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅ + NbO₂) (courbe violette) présente un retrait quasi nul pendant le palier à 1700°C et la densité finale est de $95,5 \pm 0,2$ % d_{th}. La pastille UO₂ + 0,8 % m (NbO₂ + NbO) (courbe bleue) atteint une densité d'environ 93,5 % d_{th} vers 1600°C avant de dé-densifier pendant le palier à 1700°C pour atteindre une densité finale égale à $89,4 \pm 0,2$ % d_{th}.

Le frittage sous Ar/5% H₂ conduit donc à :

- une densification plus rapide pour les échantillons dopés que pour UO₂ non dopé,
- une densité finale satisfaisante pour la pastille dopée avec Nb₂O₅/NbO₂,
- une densité finale légèrement inférieure pour la pastille dopée avec NbO₂/NbO.

3.3.4.2.2 Frittage sous argon ultra pur

3.3.4.2.2.1 Comportement en densification

Nous nous intéressons ici à au comportement au frittage des différents échantillons, sous argon ultra pur (après le palier de réduction à 450°C sous atmosphère réductrice). Les courbes dilatométriques sont reportées sur la **Figure 51**.

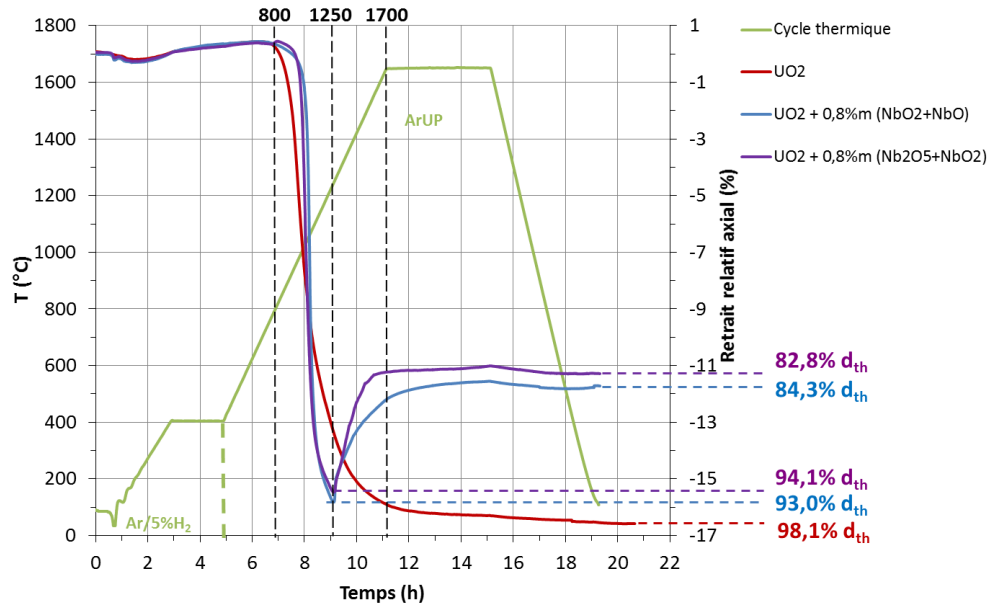


Figure 51 : Retrait relatif axial en fonction du temps de pastilles d'UO₂ non dopé et dopé avec les deux couples rédox, frittées sous argon ultra pur

La courbe d'UO₂ non dopé qui sert de référence (courbe rouge) montre un comportement en dilatométrie usuel (léger gonflement dû à la dilatation thermique, densification et stabilisation de retrait en fin de frittage) avec une vitesse de densification plus élevée que dans le cas d'un frittage réducteur. La pastille atteint une densité finale de $98,1 \pm 0,2$ % de la densité théorique.

Les deux pastilles dopées présentent un comportement en densification similaire. Le début de densification des échantillons prend place à partir de 800°C et, comme dans le cas précédent, la vitesse très élevée est vraisemblablement synonyme de frittage en présence d'une phase liquide. Par contre, à partir de 1250°C, une forte dé-densification est observée pour les deux pastilles, conduisant à des densités finales de $82,8 \pm 0,5$ % d_{th} pour UO₂ + 0,8 % m (NbO₂ + NbO) (courbe bleue) et $84,3 \pm 0,5$ % d_{th} pour UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅ + NbO₂).

Le frittage sous argon ultra pur des poudres dopées conduit donc à des densités finales faibles, non acceptables et qui de surcroît ne permettent pas une bonne caractérisation ultérieure des pastilles.

Ces observations sont en accord avec les résultats déjà présentés au paragraphe 3.3.3.3.3 lors de l'étude sur le type de mélangeur. Ces premières caractérisations après frittage sous atmosphère d'argon ultra pur montraient des céramiques dopées extrêmement poreuses (quel que soit le couple rédox de départ). Nous allons maintenant tenter d'identifier l'origine de cette forte dé-densification.

3.3.4.2.2.2 Dé-densification

Pour essayer de comprendre le phénomène de dé-densification observé sous argon ultra pur, nous avons étudié en premier lieu le comportement en densification d'UO₂ seul, fritté sous différentes atmosphères. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de trois paramètres :

- la nature du dopant (oxydes de niobium),
- la cinétique de montée en température,
- l'atmosphère de frittage sur l'oxyde NbO.

a) *Comportement en densification d'UO₂ seul*

Le cycle thermique de frittage est le même que celui défini au paragraphe 3.3.4.1.3 mais il a été réalisé soit sous une seule atmosphère (Ar/5% H₂ ou Ar ultra pur), soit avec changement d'atmosphère (Ar/5% H₂ puis argon ultra pur à partir de la fin du palier à 450°C). Le comportement en densification d'UO₂ seul est présenté sur la **Figure 52**.

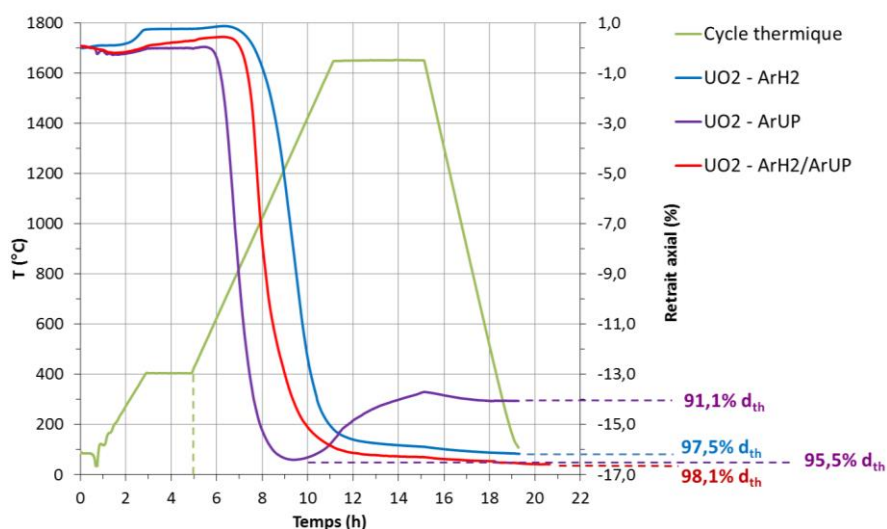


Figure 52 : Retrait relatif axial en fonction du temps de trois pastilles d'UO₂ frittées sous Ar/5% H₂ (courbe bleue), sous argon ultra pur (courbe violette), ou avec un changement d'atmosphère Ar/5% H₂ → argon ultra pur (courbe rouge)

Les courbes de densification des pastilles frittées sous Ar/5% H₂ (courbe bleue) et avec le changement d'atmosphère (courbe rouge) présentent la même température de début de densification (800 °C). La vitesse de densification de la pastille frittée avec changement d'atmosphère est légèrement plus élevée que celle frittée sous Ar/5% H₂. Les retraits de ces deux échantillons se stabilisent en fin de frittage et les densités finales sont proches : $97,5 \pm 0,2$ % d_{th} pour Ar/5% H₂ et $98,1 \pm 0,2$ % d_{th} pour le cycle avec changement d'atmosphère.

En considérant une seule atmosphère de frittage (Ar/5% H₂ ou argon ultra pur), il apparaît que la température de début de densification est plus basse sous argon ultra pur (600°C) que sous Ar/5% H₂ (800°C). Ce résultat est attendu car, bien que l'argon ultra pur soit a priori un gaz neutre, la surstœchiométrie de départ d'UO_{2+x} ($x = 0,20$) et la probable présence de traces d'oxygène tout au long du circuit de gaz conduisent en réalité à un frittage sous atmosphère considérée comme plutôt oxydante [Kutty, 2009], ou dans tous les cas moins réductrice qu'Ar/5% H₂, ce qui favorise la

densification à plus basse température. Par contre, une dé-densification apparaît vers 1300°C, conduisant à une faible densité finale ($91,1 \pm 0,2 \text{ \% } d_{th}$), comparée à celle de l'échantillon fritté sous atmosphère réductrice ($97,5 \pm 0,2 \text{ \% } d_{th}$). L'explication pourrait être la fermeture de la porosité à une température très inférieure à celle du palier de frittage. En effet, la pastille frittée sous argon a atteint une densité d'environ 95,5 % d_{th} avant le phénomène de dé-densification, ce qui correspond alors à la troisième étape du frittage avec la présence d'une porosité uniquement isolée. Ce scénario pourrait ainsi conduire au piégeage de gaz dans la porosité puis à un gonflement sous l'action de l'élévation de température de 1300°C à 1700°C. Ce phénomène est aussi appelé solarisation [Ndiaye, 2006 – Assmann, 1986].

Cette expérience permet donc de conclure que la forte dé-densification observée pour les pastilles UO₂ est en partie liée à l'atmosphère de frittage (argon ultra pur) et à la sur-stœchiométrie en oxygène de la poudre de départ. Mais nous observons qu'une étape de réduction d'UO_{2+x} préalable sous Ar/5% H₂ suffit pour s'affranchir de cette dé-densification.

b) Comportement en densification d'UO₂ dopé avec un seul oxyde de type NbO_x

Dans ce paragraphe, nous cherchons à déterminer l'effet de la présence d'un des oxydes NbO_x sur la dé-densification observée. Trois lots "mono-dopés", contenant donc un seul oxyde de niobium, ont été fabriqués suivant les étapes précédemment décrites du procédé de fabrication. Nous avons étudié le comportement en densification de ces trois lots selon un même cycle : réduction sous Ar/5% H₂ à 450°C puis frittage sous argon ultra pur (**Figure 53**).

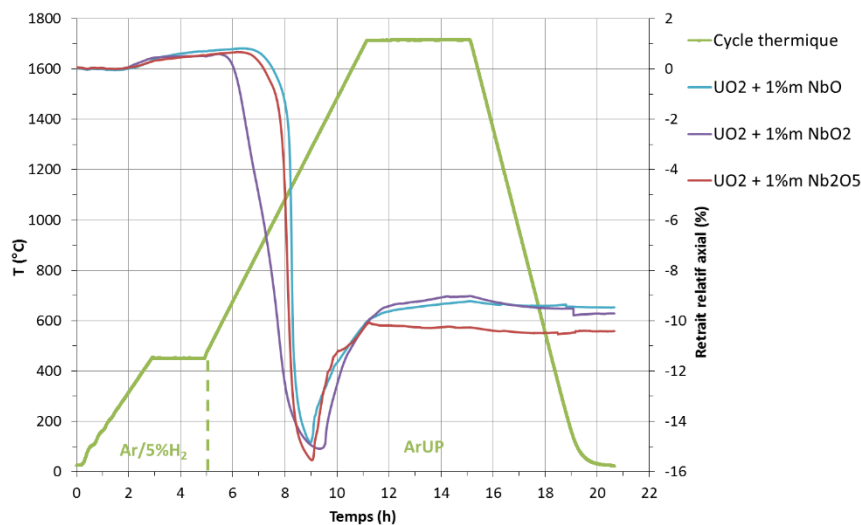


Figure 53 : Retrait relatif axial en fonction du temps de trois pastilles d'UO₂ dopé avec un seul oxyde de niobium (NbO, NbO₂ et Nb₂O₅) avec un prétraitement sous Ar/5% H₂ et un frittage sous argon ultra pur

La dé-densification est présente pour toutes les pastilles dopées, quelle que soit la nature de l'oxyde de niobium introduit. En comparaison, cette dé-densification n'est présente que sous l'atmosphère d'argon ultra pur pour UO₂ non dopé. Elle disparaît sous atmosphère mixte Ar/5% H₂ puis argon ultra pur. Il semblerait donc que cette dé-densification ne soit pas directement liée à la présence du dopant niobium, mais plutôt à la sur-stœchiométrie initiale d'UO₂ utilisé, dont la réduction s'opère lors de l'étape sous Ar/5% H₂. Si la durée de cette étape est insuffisante pour réduire à la stœchiométrie la poudre d'UO₂ initial, alors la dé-densification apparaît.

c) *Influence de la cinétique de montée en température*

Le phénomène de dé-densification semble associé à une fermeture trop rapide de la porosité. L'apparition de la phase liquide (observée expérimentalement vers 800°C pour les pastilles dopées) accélère la densification et favorise ainsi la fermeture rapide et prématurée de la porosité avant d'atteindre le palier de frittage à 1700°C (vers 1300 – 1350°C).

Pour étudier le rôle de la cinétique de fermeture de la porosité sur la dé-densification, deux essais dilatométriques ont été réalisés avec des rampes en température différentes. L'un avec une montée en température classique (200 °C.h⁻¹, cycle court) et un autre avec une vitesse de montée très lente (20 °C.h⁻¹, cycle long). Le cycle thermique appliqué est celui du paragraphe 3.3.4.1.3 avec un changement d'atmosphère (**Figure 54**).

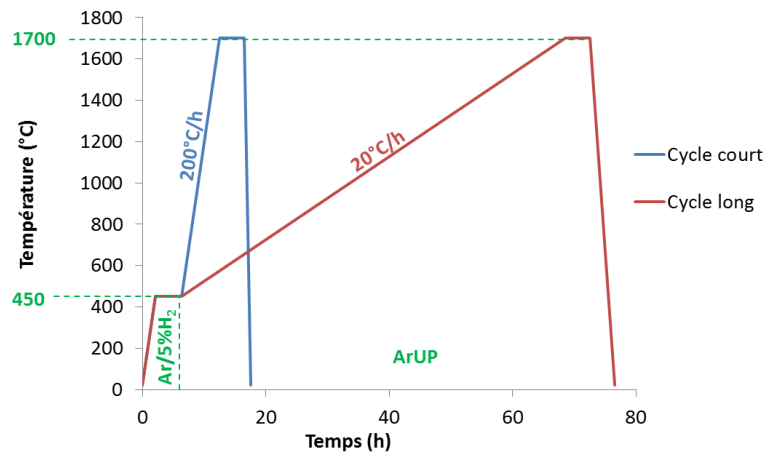


Figure 54 : Cycles thermiques court et long, avec la première étape sous Ar/5%H₂ jusqu'à la fin du palier à 450°C puis la deuxième étape sous argon ultra pur avec respectivement une vitesse de montée en température de 200°C.h⁻¹ et 20°C.h⁻¹ jusqu'à 1700°C

Nous avons étudié l'impact de ce changement de vitesse de montée en température sur le mélange UO₂ + 1 % m (Nb₂O₅ + NbO₂) obtenu au mélangeur à turbine.

Les cinétiques de densification reportées sur la **Figure 55** révèlent une température de début de densification très basse pour le cycle long (610°C), alors qu'elle est d'environ 800°C pour le cycle court. Par contre, la vitesse de densification est notablement plus élevée pour le cycle court. Pour le cycle long, une accélération de la vitesse de densification peut être relevée vers 800°C, ce qui pourrait refléter l'apparition d'une phase liquide. Les échantillons présentent ensuite tous deux le phénomène de dé-densification. Il débute à 1260°C pour le cycle court et à 1315°C pour le cycle long. Le phénomène est deux fois plus important pour le cycle long que pour le cycle court. Les densités avant dé-densification sont d'environ 93,4 % d_{th} pour le cycle court et 94,8 % d_{th} pour le cycle long, alors que les densités finales sont de 83,4 ± 0,5 % d_{th} pour le cycle court et 80,3 ± 0,5 % d_{th} pour le cycle long. La dé-densification ne proviendrait donc pas d'une vitesse de densification trop élevée (puisque une expansion de la pastille plus grande est observée pour le cycle long) mais bien uniquement d'une température de densification maximale trop faible (~ 1300°C) par rapport à la température de palier (1700°C). En effet, l'augmentation de la pression des gaz piégés dans la porosité est directement liée à l'augmentation de la température, entre 1300 et 1700°C.

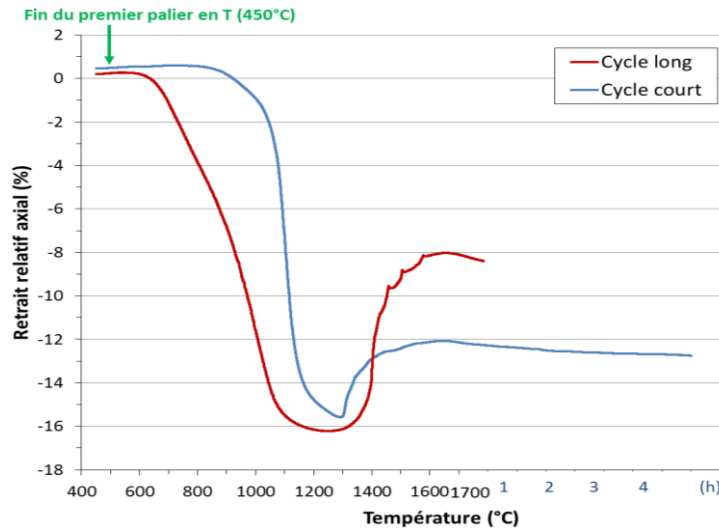


Figure 55 : Courbes dilatométriques représentant le retrait relatif axial de pastilles UO₂ + 1 % m (Nb₂O₅ + NbO₂) en fonction de la température pour les deux cycles court et long
Le début de la courbe correspond à la fin du premier palier en température.

Les microstructures de ces deux échantillons ont été analysées par microscopie optique et les micrographies sont reportées sur la **Figure 56**. Nous observons la présence d'une forte porosité intra- et inter-granulaire.

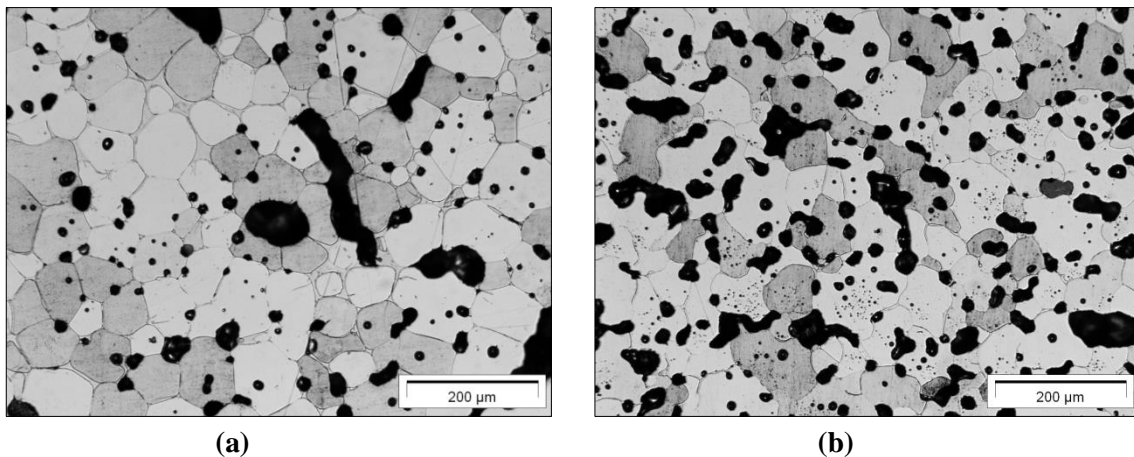


Figure 56 : Microstructures au centre des pastilles UO₂ + 1 % m (Nb₂O₅ + NbO₂) frittées sous Ar/5% H₂ puis argon ultra pur avec un cycle thermique a) court et b) long

Les deux pastilles présentent un grossissement granulaire similaire important : $\sim 55 \pm 10 \mu\text{m}$. Ce grossissement granulaire, lié à la présence vraisemblable d'une phase liquide, peut potentiellement avoir contribué à la dé-densification. En effet, ce phénomène a déjà été observé dans une étude sur le titanate de baryum [Demartin, 1997]. La dé-densification y est corrélée à la croissance granulaire anormale et à l'apparition d'une phase liquide. La présence d'une phase liquide, comme dans notre cas favorise la croissance des gros grains au détriment des plus petits (phénomène de mûrissement d'Ostwald) et l'expansion du réseau rigide et interconnecté de gros grains ainsi formé conduit à l'augmentation de la porosité et à la dé-densification [Bernache, 1993].

Le problème de dé-densification des pastilles dopées ne serait donc pas lié à la vitesse de densification, mais plutôt à une température de palier trop élevée par rapport à la température

de densification maximale. Un frittage à 1300°C à la place de 1700°C pourrait alors être réalisé pour obtenir des pastilles conformes au cahier des charges et non dé-densifiées. Cependant, la pastille finale obtenue ne pourrait être mise en réacteur car elle ne serait pas stable thermiquement (elle doit en effet pouvoir atteindre des températures de 1500°C). Cette solution n'est donc pas envisageable.

Ces constatations sont caractéristiques d'un frittage en milieu "oxydant". Nous avons donc regardé l'influence de l'atmosphère utilisée sur le monoxyde de niobium, afin de mieux comprendre cet aspect du frittage.

d) Comportement de l'oxyde NbO seul sous argon ultra pur

De la poudre NbO a été traitée thermiquement sous argon ultra pur pendant 4 h à 1700°C (pour reproduire le cycle de frittage) afin de mettre en évidence un éventuel impact de l'atmosphère sur la composition finale de cet ajout.

Après traitement thermique, une oxydation de la poudre NbO est constatée : l'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 57**) révèle la présence d'environ 25 % m de NbO₂ dans la poudre finale.

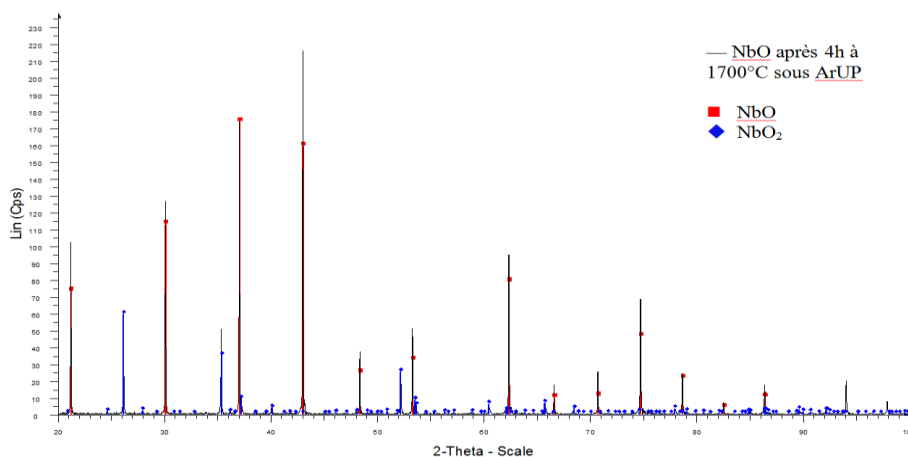


Figure 57 : Diffractogramme de rayons X d'une poudre NbO ayant subi un traitement thermique de 4 h sous argon ultra pur à 1700°C

L'atmosphère d'argon ultra pur, choisie pour sa neutralité, se révèle bien oxydante du fait de la présence d'impuretés d'oxygène.

e) Conclusion sur la dé-densification

Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'expliquer le phénomène de dé-densification observé sur les pastilles ayant subi un frittage sous argon ultra pur. Certaines hypothèses ont été écartées comme :

- la présence d'un oxyde de niobium en particulier,
- la cinétique de montée en température.

Par ailleurs, UO_{2,20} seul présente une dé-densification lorsqu'il est fritté sous argon ultra pur seul mais pas lorsqu'il subit un prétraitement sous Ar/5% H₂. L'argon ultra pur apparaît trop oxydant pour le frittage d'UO_{2,20}. Cependant, il peut être utilisé dans la mesure où il est couplé à un traitement réducteur préalable sous Ar/5% H₂. Ces mêmes conditions ne conviennent pas pour les échantillons

UO₂ dopé. Le procédé de fabrication des pastilles dopées augmente la sur-stœchiométrie de la poudre UO₂ initiale. La durée de la réduction préalable d'UO_{2,25} est alors probablement insuffisante.

Plusieurs solutions sont envisageables pour palier ce phénomène :

- Réaliser les mélanges avec une poudre UO₂ ayant un rapport O/U initial inférieur à 2,20 et conserver le cycle Ar/5% H₂ + ArUP pour préserver les oxydes NbO_x ;
- Augmenter la durée du prétraitement sous Ar/5% H₂ afin de réduire totalement UO_{2,25} en UO_{2,00} avant le passage sous argon ultra pur.

3.3.4.2.3 Choix de l'atmosphère de frittage

Dans nos conditions, l'objectif de conserver la neutralité du couple rédox initial grâce à une atmosphère neutre ne peut être atteint. Le mélange Ar/5% H₂ est une atmosphère réductrice pour UO₂ et l'atmosphère argon ultra pur apparaît, lui, comme une atmosphère oxydante. Le choix de l'atmosphère a donc été fait sur la base de la qualité finale des pastilles :

- l'argon ultra pur ne conduit pas, dans notre cas, à des pastilles finales saines (exemptes de fissures ou macro défauts). De plus, **la dé-densification est amplifiée par le surcroît d'oxydation de la poudre résultant de la préparation des pastilles dopées au niobium.**
- **l'atmosphère Ar/5% H₂ est favorable à une bonne densification des pastilles dopées niobium et à des pastilles finales saines.**

Le choix de l'atmosphère de frittage se porte donc sur une atmosphère classique d'Ar/5% H₂ qui permet l'obtention d'échantillons denses et exploitables. L'évolution de la nature du couple rédox de niobium, autre objectif de l'étude, sera étudiée ultérieurement par des analyses XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

3.3.4.3 Conclusion sur l'optimisation cycle de frittage

L'atmosphère de frittage argon ultra pur est abandonnée du fait de son rôle dans la dé-densification des pastilles. Le cycle de frittage choisi sera donc composé de deux paliers sous atmosphère réductrice, représenté sur la **Figure 58**.

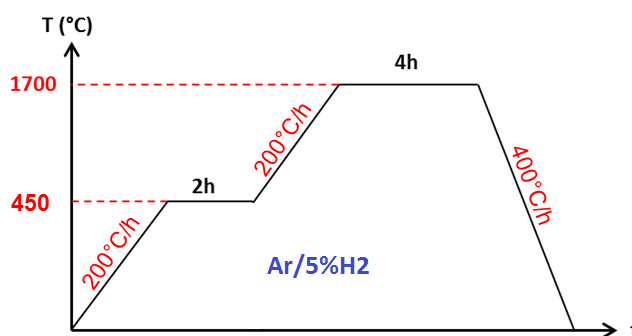


Figure 58 : Cycle thermique retenu pour la fabrication des pastilles UO₂ dopées NbO_x

3.4 SYNTHÈSE

Pour élaborer des pastilles UO₂ dopé avec un couple rédox à base de niobium, le procédé de fabrication qui se dégage de nos études d'optimisation comporte donc les étapes suivantes :

- Les poudres NbO_x, constituant les formes oxydée et réduite du couple rédox, sont broyées séparément afin d'éliminer les agglomérats de taille importante et de garantir ainsi un mélange ultérieur le plus homogène possible avec la poudre UO₂.
- Les poudres NbO_x sont ensuite mélangées à la poudre UO₂ dans un mélangeur à turbine pendant 45 min avec une rotation de l'hélice de 3000 tr.min⁻¹ et une rotation du pot de 60 tr.min⁻¹. Cet équipement a été préféré au broyeur planétaire car, à propriétés finales équivalentes, le broyeur planétaire induit une pollution notable de la poudre (tungstène notamment). C'est aussi un procédé moins facile à mettre en œuvre industriellement du fait de la présence d'un liquide (alcool) qui entraînerait des problèmes de sûreté et de criticité avec UO₂ enrichi en ²³⁵U, utilisé pour le combustible nucléaire.
- Le mélange de poudres est ensuite granulé mécaniquement, c'est-à-dire qu'il est pré-compacté à 80 MPa, concassé en granulés puis tamisé/forcé à 650 µm, pour atteindre une bonne coulabilité et une bonne homogénéité.
- La mise en forme des granulés est réalisée par pressage uni-axial à 400 MPa avec une presse à matrice flottante. Elle permet l'obtention de comprimés atteignant 55 à 60 % de la densité théorique du matériau.
- La dernière étape est le frittage des pastilles. L'objectif recherché est d'obtenir des pastilles denses, en minimisant la modification des proportions respectives du tampon rédox ainsi qu'en limitant l'impact de la variabilité du produit d'entrée (robustesse du procédé). Afin de s'affranchir de la sur-stœchiométrie initiale de la poudre d'UO₂, susceptible d'altérer les formes oxydo-réductrices du dopant, la solution préconisée consiste, durant le cycle de frittage, à réduire préalablement UO_{2+x} avant d'atteindre la température d'activation du tampon. Pour cela, le frittage est réalisé via un traitement thermique comprenant deux paliers : un premier de 2 h à 450°C pour réduire UO_{2+x} en UO_{2,00} (étape de prétraitement) et un deuxième de 4 h à 1700°C pour permettre la densification des pastilles (étape de frittage). Cette étude a mis en évidence que le frittage sous argon ultra pur d'une poudre UO₂ sur-stœchiométrique se fait en conditions oxydantes. La fabrication d'UO₂ dopé niobium provoque, lui, une augmentation supplémentaire du rapport O/U initial. La conséquence est que ces échantillons ne sont pas totalement réduits pendant le prétraitement, ce qui entraîne une dé-densification des pastilles dopées frittées dans les conditions industrielles (1700°C). Une solution qui reste à explorer serait d'allonger la durée et d'optimiser l'étape de prétraitement sous Ar/5% H₂ afin de réduire complètement à la stœchiométrie l'UO₂ initial avant de passer sous atmosphère argon ultra pur. Dans la suite de ce travail, l'atmosphère retenue est l'atmosphère classique de frittage utilisée en industrie, Ar/5% H₂, qui permet d'obtenir des pastilles dopées en niobium atteignant une densité finale d'environ 94 % de la densité théorique. Les pastilles ainsi fabriquées présentent un grossissement granulaire ainsi que des précipités composés d'oxydes de niobium.

Un synoptique de fabrication présenté en **Annexe 10** résume toutes les étapes de fabrication décrites ci-dessus. Dans la suite de ces travaux, toutes les pastilles dopées sont élaborées avec ces paramètres pour être caractérisées et pour valider le principe de contrôle in-situ de la P_{O₂} de fonctionnement.

Chapitre 4 : Etude et caractérisation d'échantillons UO₂ dopé niobium

4.1	ÉCHANTILLONS ETUDIÉS	97
4.1.1	Conditions thermodynamiques étudiées	97
4.1.2	Caractérisation des pastilles	98
4.1.2.1	Densité.....	98
4.1.2.2	Macrostructure.....	99
4.1.2.3	Microstructure.....	101
4.1.2.4	Composition élémentaire.....	103
4.2	CARACTERISATION FINE DES ECHANTILLONS	104
4.2.1	Conductivité électrique.....	104
4.2.2	Température d'activation des systèmes rédox du niobium.....	106
4.2.3	Mise en évidence d'une phase liquide.....	107
4.2.4	Niobium en solution solide dans la matrice UO ₂	111
4.2.4.1	Teneur en niobium dans UO ₂	111
4.2.4.2	Degré d'oxydation du niobium en solution solide	112
4.3	ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE SOLUBILITE DU NIOBIUM DANS UO₂ A 1700°C	114
4.3.1	Etat des lieux des données disponibles.....	114
4.3.1.1	Données bibliographiques.....	114
4.3.1.2	Données expérimentales acquises dans ce travail.....	115
4.3.2	Méthodologie.....	115
4.3.3	Modèles de solubilité du niobium dans UO ₂	116
4.3.3.1	Hypothèse 1 : Nb ⁴⁺ solubilisé.....	117
4.3.3.2	Hypothèse 2 : Nb ⁵⁺ solubilisé	118
4.3.4	Discussion	119
4.4	CONCLUSION	120

Chapitre 4 : Étude et caractéristiques d'échantillons UO_2 dopé niobium

Ce chapitre a pour objectif de mettre en œuvre différentes techniques de caractérisation afin d'approfondir les connaissances sur les matériaux UO_2 dopé niobium et d'identifier leurs mécanismes de réaction. Pour cela, nous allons, tout d'abord, caractériser la densité et la microstructure des échantillons frittés et traités thermiquement. Puis, une analyse plus fine des échantillons dopés sera constituée de :

- une étude de leur conductivité électrique,
- la détermination de la température d'activation des couples rédox du niobium,
- la mise en évidence d'une phase liquide,
- une étude du niobium solubilisé dans UO_2 .

Enfin, l'établissement d'un modèle de solubilité du niobium dans UO_2 à 1700°C sera proposé.

4.1 ÉCHANTILLONS ETUDIÉS

Les études sont réalisées sur des échantillons UO_2 dopé à 0,8% massique avec chacun des couples rédox étudiés. Nous définissons deux lots S1 et S2 :

- **S1** : $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m } (\text{NbO}_2 + \text{NbO})$, NbO_2 et NbO étant introduits en proportion équimolaire
- **S2** : $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m } (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$, Nb_2O_5 et NbO_2 étant introduits en proportion équimolaire.

Les comprimés issus de ces deux lots sont tout d'abord frittés sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ selon le cycle thermique défini au paragraphe 3.3.4.3. Ce cycle comporte deux paliers de température, un à 450°C et un à 1700°C . Les pastilles frittées sont ensuite soumises à différentes conditions de recuit, toujours sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$.

4.1.1 Conditions thermodynamiques étudiées

Le but des recuits est de se placer dans différentes conditions thermodynamiques correspondant à différents potentiels d'oxygène censés être imposés par le tampon rédox à une température donnée (**Figure 59**).

Les différentes conditions de recuit choisies sont les suivantes :

- **R1** : recuit à **1000°C**. C'est une température correspondant au domaine de fonctionnement normal en réacteur. C'est aussi la température d'activation des couples rédox du niobium [Sawbridge, 1981].
- **R2** : recuit à **1200°C**. C'est une température correspondant au domaine de fonctionnement normal des réacteurs.
- **R3** : recuit à **1500°C**. C'est une température de fonctionnement incidentel en réacteur.
- **R4** : recuit à **1700°C**. C'est une température de fonctionnement incidentel en réacteur et c'est la température de frittage de nos matériaux.

Les recuits sont réalisés sous la même atmosphère que le frittage soit Ar/5% H₂ pendant 1 h. La montée en température est égale à 300°C.h⁻¹ et, après un palier de 1 h à la température de recuit, la température de refroidissement est voisine de 400°C.h⁻¹. Les températures expérimentales des différents recuits R1 à R4 sont respectivement 1016°C, 1215°C, 1505°C et 1691°C. Les points expérimentaux correspondant aux conditions de recuit sont reportés sur le diagramme de phases Nb - O (**Figure 59**).

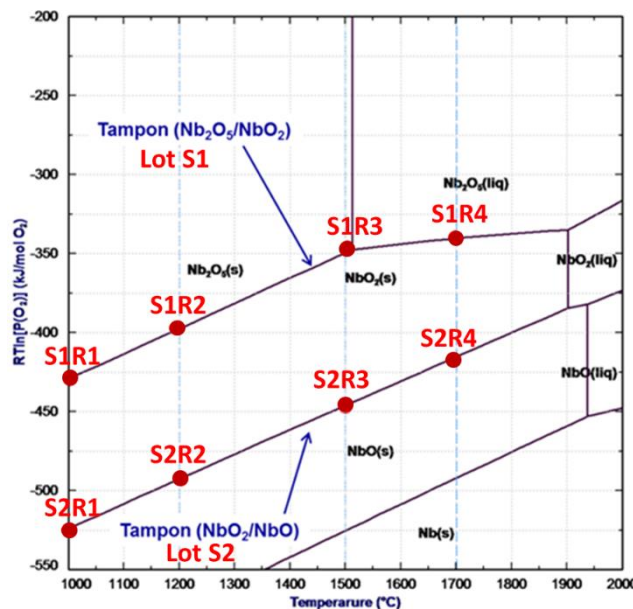


Figure 59 : Conditions expérimentales des recuits, représentées par des cercles rouges reportés dans le diagramme de phases Nb – O

4.1.2 Caractérisation des pastilles

4.1.2.1 Densité

Les comprimés ont été mis en forme avec une presse uniaxiale double effet. Leurs diamètres et hauteurs, après mise en forme, sont de l'ordre de 10 mm. Leur densité crue est égale à $56,2 \pm 0,2$ % d_{th} ce qui signifie qu'aucun problème de compactage n'a été rencontré lors de leur mise en forme. Après frittage, les pastilles du lot S1 et du lot S2 atteignent respectivement une densité moyenne de $93,2 \pm 0,2$ % d_{th} et de $95,5 \pm 0,2$ % d_{th}. La densité des pastilles du lot S2 correspond à la spécification demandée pour le combustible UO₂ (voisine de 95 % d_{th}), tandis que celles du lot S1, plus faibles, en restent toutefois relativement proches.

Les densités géométriques et hydrostatiques des matériaux, après recuit, sont reportées dans le **Tableau 7**. Ces valeurs sont déduites de mesures réalisées sur une moyenne de cinq pastilles par recuit. Comme pour les pastilles après frittage, nous observons des densités plus élevées pour les pastilles du lot S2. Globalement, les recuits n'ont pas modifié la densité des pastilles ; les densités géométriques sont en effet équivalentes à celles d'avant recuit. La présence d'une porosité ouverte supérieure à 1 % dans certaines pastilles (comme pour les pastilles S1 recuites à 1000 ou 1500°C) peut laisser présager la présence de fissures.

Tableau 7 : Densités géométriques et hydrostatiques des pastilles après avoir subi différentes conditions de recuit

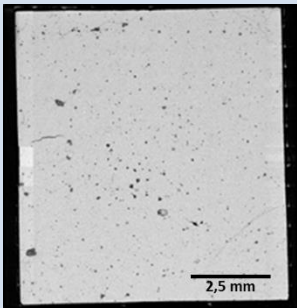
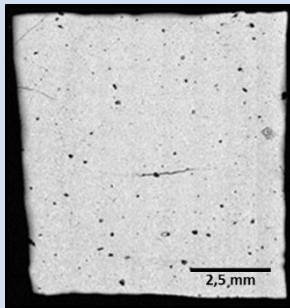
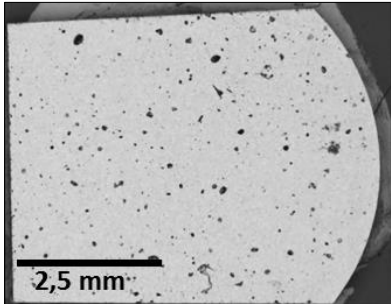
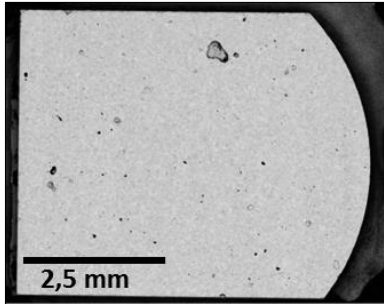
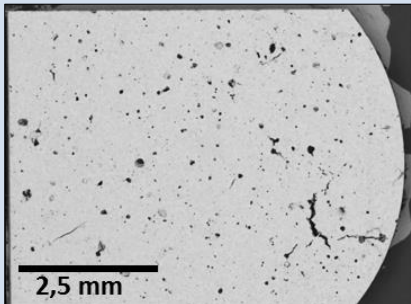
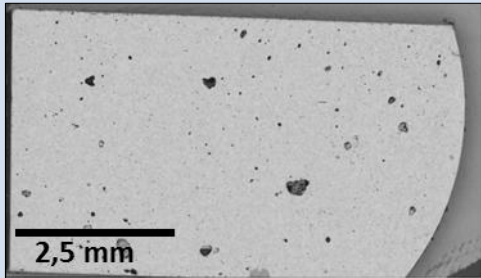
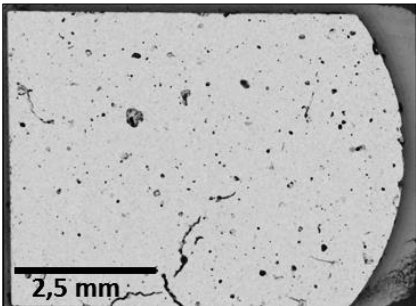
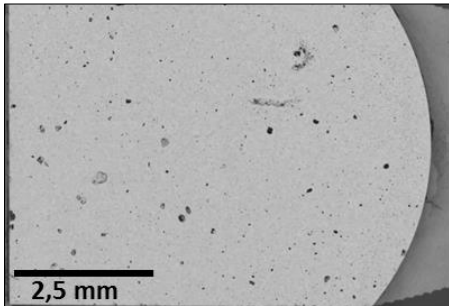
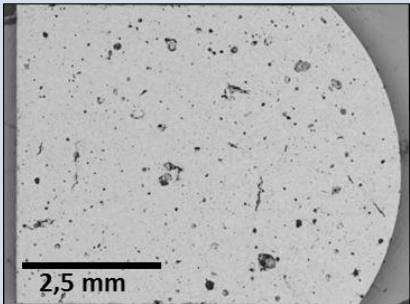
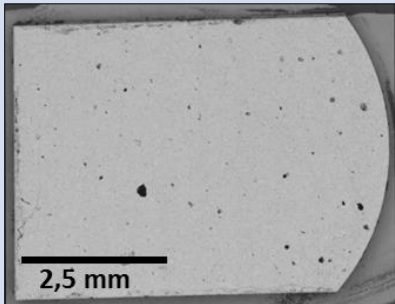
Nature des lots	T _{recuit} (°C)	d _{géo} (± 0,2 % d _{th})	d _{hydro} (± 0,1 % d _{th})	P _{ouverte} (± 0,1 % vol)	P _{fermée} (± 0,1 % vol)
S1 UO ₂ +0,8% m (NbO ₂ +NbO) <i>d_{th}</i> =10,90 g.cm ⁻³	Sans recuit*	94,0	94,8	0,0	5,2
	1000	93,8	93,4	1,3	5,3
	1200	93,3	93,9	0,6	5,5
	1500	92,7	92,5	1,6	5,9
	1700	92,8	94,6	0,0	5,8
S2 UO ₂ +0,8% m (Nb ₂ O ₅ +NbO ₂) <i>d_{th}</i> =10,86 g.cm ⁻³	Sans recuit*	95,5	95,4	0,5	4,1
	1000	95,6	95,2	0,9	3,9
	1200	95,4	95,5	0,4	4,1
	1500	95,6	95,2	0,9	4,2
	1700	95,2	95,9	0,0	4,1

* = frittés pendant 4 h à 1700°C sous Ar/5% H₂

4.1.2.2 Macrostructure

Les échantillons sont découpés axialement (pastilles non recuites) ou radialement (pastilles recuites). Les macrographies présentées dans le **Tableau 8**, réalisées à faible grossissement au MEB, montrent des échantillons présentant peu de macro-défauts et que nous pouvons donc qualifier de saines. Les échantillons du lot S2 semblent moins poreux que ceux du lot S1, ce qui est en accord avec les valeurs des densités décrites au paragraphe 4.1.2.1. Une différence est tout de même observée entre les deux lots, avec un nombre sensiblement plus important de macro-fissures pour les pastilles du lot S1, particulièrement pour les échantillons S1R2 et S1R3. Ces fissures, d'une taille millimétrique, pourraient provenir de la mise en forme (conditions non optimisées du fait du petit nombre d'échantillons).

Tableau 8 : Macrographies après polissage et attaque chimique de coupes de pastilles des lots S1 et S2 ayant subi différentes conditions de recuit

T_{recuit} (°C)	S1 UO ₂ + 0,8%m (NbO ₂ +NbO)	S2 UO ₂ + 0,8%m (Nb ₂ O ₅ +NbO ₂)
SR Sans recuit		
R1 1000		
R2 1200		
R3 1500		
R4 1700		

4.1.2.3 Microstructure

La **Figure 60** présente les microstructures obtenues au microscope optique après polissage et attaque chimique (révélation des joints de grains) des échantillons des deux lots recuits à 1700°. Le **Tableau 9** présente les microstructures de tous les échantillons à plus fort grossissement.

La **Figure 60** montre des microstructures homogènes, exemptes de fissuration. Ces micrographies sont représentatives de toutes les pastilles du lot S1 et S2 ayant subi les différentes conditions de recuit. La porosité est répartie de manière intra et intergranulaire (**Figure 60** et **Tableau 9**). Certaines porosités sont importantes et forment des trous comme nous l'observons sur la micrographie de l'échantillon S2R2 par exemple (**Tableau 9**). Des précipités, supposés être les oxydes de niobium, sont présents (en blanc sur les micrographies). Ils sont localisés soit entre des grains d'UO₂ (exemples : S1R1, S1R2 ou S2R4), soit au voisinage des pores de grandes dimensions (exemples : S2R2 ou S2R3). Le passage par une phase liquide est vraisemblable car les grains adoptent une forme arrondie et sont mouillés par cette phase, comme cela est particulièrement visible sur la pastille S2R3. Nous notons aussi la présence de petits précipités au niveau des joints de grains (entourés par les cercles rouges dans le **Tableau 9**). La répartition des gros précipités (~ 100 µm) n'est pas homogène dans les pastilles ce qui peut signifier que le niobium n'est pas parfaitement réparti dans le matériau.

La taille de grains des différents échantillons a été mesurée par la méthode des intercepts et les différentes valeurs obtenues sont reportées dans le **Tableau 10**. La taille moyenne des grains des échantillons recuits ou non recuits est de l'ordre de 30 à 40 µm, soit environ trois fois celle d'UO₂ standard (~ 10 µm). Un grossissement granulaire du même ordre de grandeur, avant et après recuit, est observé pour tous les matériaux.

Des fissures et des porosités sont observées autour des amas de niobium. La fissuration est transgranulaire (micrographies des pastilles S2R3 ou S1R4), ce qui signifie que les fissures se sont formées après la densification et donc probablement lors du refroidissement. Ceci révèle la présence de fortes contraintes thermo-mécaniques qui peuvent être induites par la différence des valeurs des coefficients de dilatation thermique entre la matrice et les précipités. De plus, autour des précipités, les grains ont une taille très supérieure à la taille moyenne des grains de la pastille (de l'ordre de 70 à 80 µm). Ce fort grossissement granulaire est probablement dû à la présence de la phase liquide précédemment évoquée.

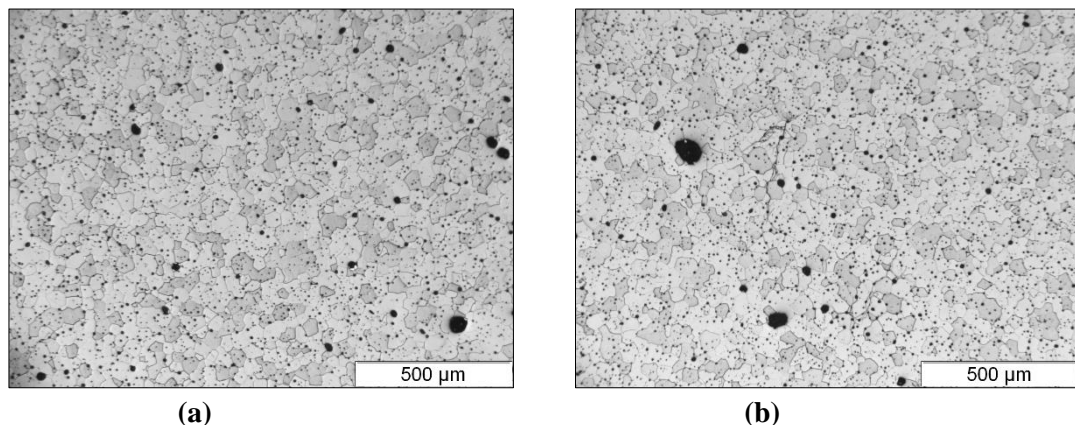


Figure 60 : Micrographies après attaque chimique des pastilles recuites à 1700°C des lots (a) S1 et (b) S2

Tableau 9 : Micrographies après attaque chimique des pastilles des lots S1 et S2 ayant subi différentes conditions de recuit

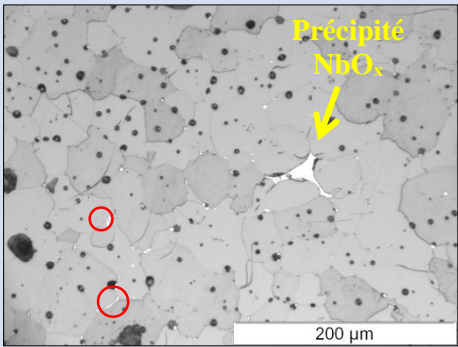
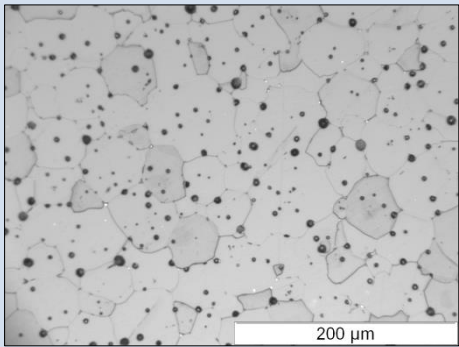
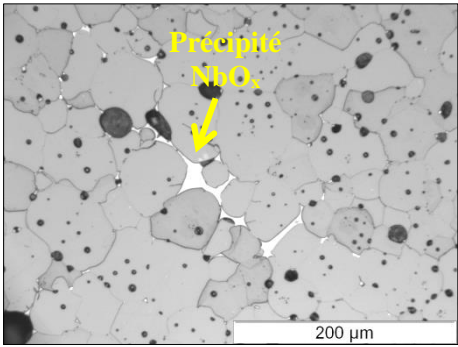
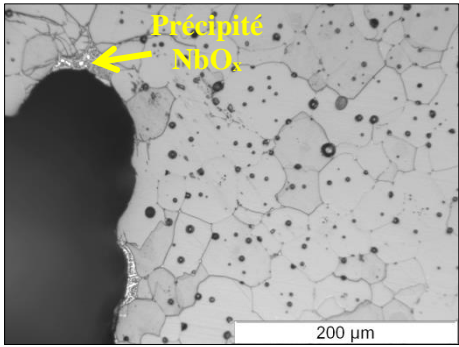
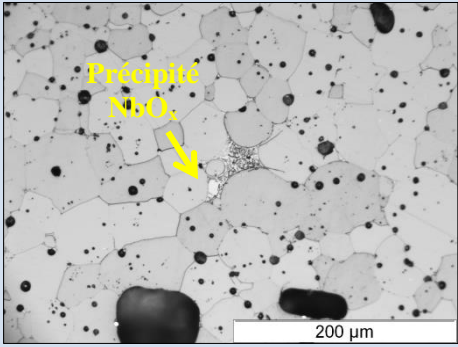
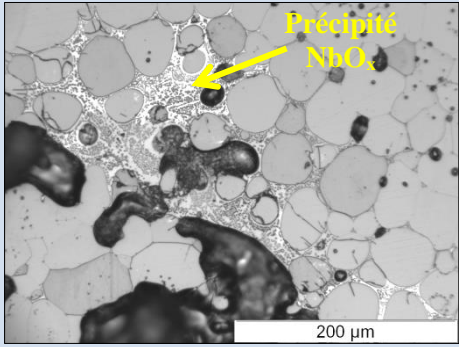
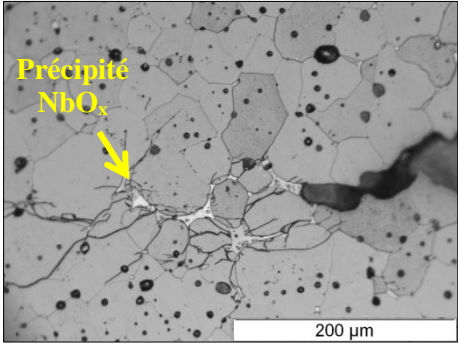
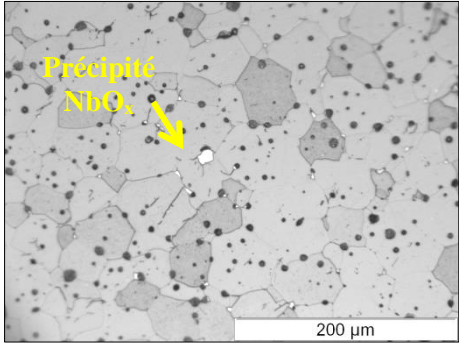
T_{recuit} (°C)	S1 UO ₂ +0,8% <i>m</i> (NbO ₂ +NbO)	S2 UO ₂ +0,8% <i>m</i> (Nb ₂ O ₅ +NbO ₂)
R1 1000		
R2 1200		
R3 1500		
R4 1700		

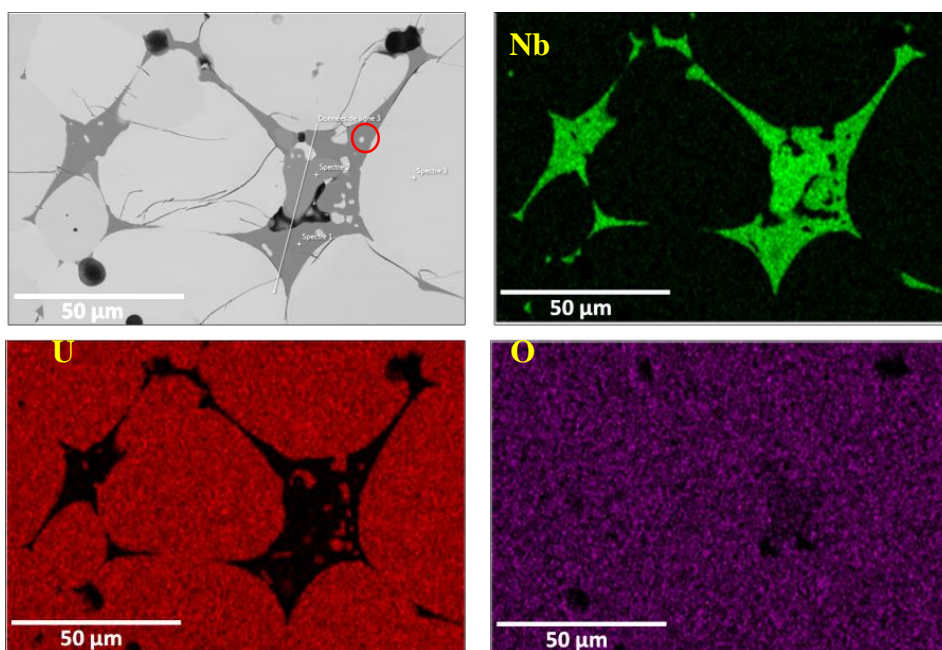
Tableau 10 : Taille de grains des échantillons des lots S1 et S2 ayant subi différentes conditions de recuit

Nature des lots	T _{recuit} (°C)	Taille de grains (μm)
S1 UO₂+0,8%<i>m</i> (NbO₂+NbO) <i>d_{th}</i> =10,90 g.cm ⁻³	Sans recuit*	43 ± 9
	1000	33 ± 7
	1200	36 ± 7
	1500	39 ± 8
	1700	39 ± 8
S2 UO₂+0,8%<i>m</i> (Nb₂O₅+NbO₂) <i>d_{th}</i> =10,86 g.cm ⁻³	Sans recuit*	40 ± 8
	1000	35 ± 7
	1200	36 ± 7
	1500	36 ± 7
	1700	39 ± 8

* = frittés pendant 4 h à 1700°C sous Ar/5% H₂

4.1.2.4 Composition élémentaire

Pour vérifier si les précipités présents au sein de la microstructure sont bien, comme supposé, des oxydes de niobium, des cartographies EDX ont été réalisées. Deux exemples sont présentés sur les **Figure 61** (lot S1) et **Figure 62** (lot S2) qui confirment cette hypothèse. Nous notons également la présence d'inclusions d'uranium au sein de ces précipités (cercle rouge sur la **Figure 61**).

**Figure 61 : Micrographie et cartographies EDX d'un précipité d'une pastille S1R1**

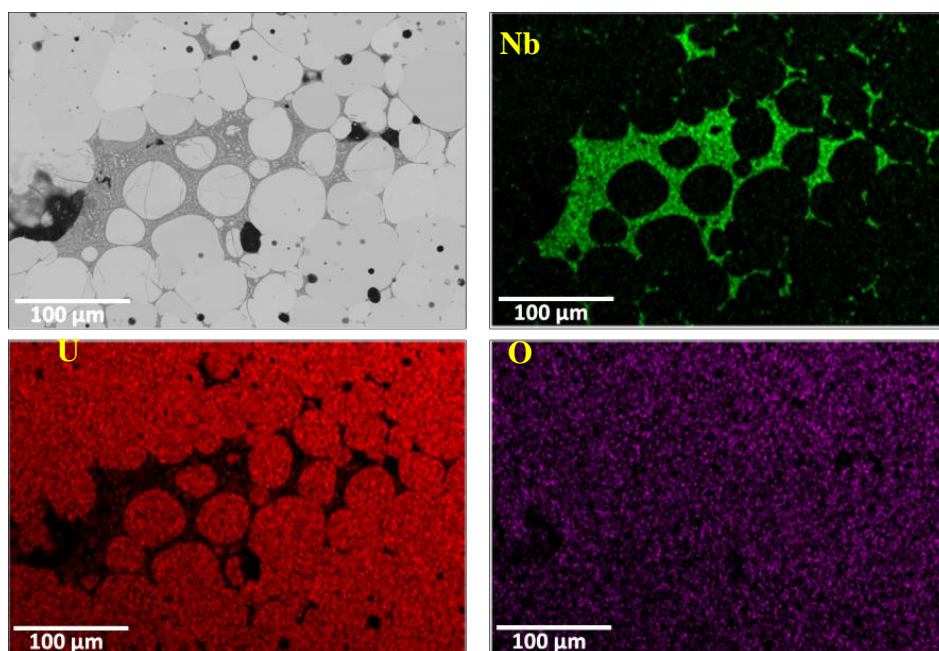


Figure 62 : Micrographie et cartographies EDX d'un précipité d'une pastille S2R3

4.2 CARACTERISATION FINE DES ECHANTILLONS

4.2.1 Conductivité électrique

Nous avons réalisé des mesures de conductivité électrique sur des échantillons UO₂ dopé Nb₂O₅. Ces dernières ont été menées sous atmosphère Ar/H₂, dans un four où la pression partielle d'oxygène est parfaitement contrôlée en ajustant le rapport entre Ar et Ar/5% H₂. Le principe et la description de cet équipement à P_{O₂} contrôlée (appelé ADELAÏDE) sont détaillés en **Annexe 6 (3.1)**.

Deux types de mesures ont été effectués :

- Une mesure de conductivité à une température fixe où nous faisons varier l'activité en oxygène (soit la P_{O₂}) pour observer le changement de conductivité des échantillons dopés.
- Une mesure de conductivité en fonction de la température, variable entre 300 à 1200°C, sous atmosphère contrôlée. Ces mesures nous ont permis de déterminer les domaines des comportements extrinsèque et intrinsèque des échantillons.

Deux échantillons dopés niobium sont étudiés :

- $UO_2 + 0,3 \% m Nb_2O_5$: la teneur en dopant est inférieure ou égale à la limite de solubilité du niobium dans UO₂. La phase précipitée de niobium dans le combustible doit être inexistante.
- $UO_2 + 1 \% m Nb_2O_5$: la teneur en dopant est supérieure à la limite de solubilité du niobium dans UO₂. La phase précipitée doit être suffisamment présente dans le combustible pour permettre un effet tampon significatif.

Les matériaux étudiés ont suivi le procédé de fabrication classique (mélange des poudres, granulation mécanique, pressage à 400 MPa et frittage). Ils ont été frittés à 1700°C pendant 4 h sous atmosphère Ar/5% H₂. Pour ces caractérisations de la conductivité électrique, les échantillons sont préparés à

partir de pastilles qui ont été découpées à la scie à fil sous forme de parallélépipèdes et dont les caractéristiques sont reportées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Caractéristiques des échantillons UO₂ dopé niobium utilisées pour les mesures de conductivité électrique

	h (mm)	l ₁ (mm)	l ₂ (mm)	m (g)	d _{géo} (% d _{th})	d _{hydro} (% d _{th})	P _{ouv} (% d _{th})	P _{ferm} (% d _{th})
UO₂+0,3% m Nb₂O₅ <i>d_{th} = 10,96 g.cm⁻³</i>	9,65	4,32	4,41	1,86	92,3	95,4	0,8	3,8
UO₂+1% m Nb₂O₅ <i>d_{th} = 10,81 g.cm⁻³</i>	10,65	4,82	4,84	2,53	94,2	94,3	1,1	4,6

Suivi de la conductivité en fonction de la P_{O₂}

La **Figure 63 (a)** présente l'évolution de la conductivité électrique à 1100°C, en fonction de la P_{O₂}, de l'échantillon UO₂ dopé à 0,3 % m Nb₂O₅ et d'un matériau UO₂ non dopé obtenu par Ruello [Ruello, 2005]. Pour ce dernier, l'échantillon UO₂ non dopé contenait des impuretés. Le domaine de P_{O₂} analysé est représenté par le trait vert sur la **Figure 63 (b)**. Pour chaque mesure, une stabilisation de la conductivité électrique est nécessaire. Pour cela, l'échantillon est laissé pendant au moins 1 h après chaque changement de P_{O₂}.

Les deux échantillons (dopé et non dopé) présentent des comportements similaires : la conductivité électrique augmente légèrement avec la P_{O₂}. Cela peut être relié à la création d'ion U⁵⁺ au sein du matériau associé à l'absorption d'oxygène.

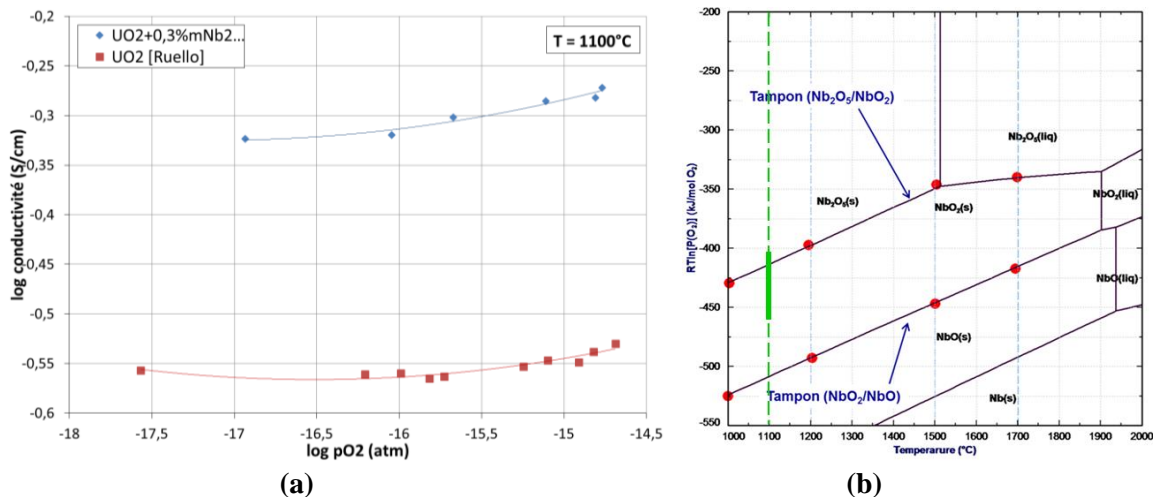


Figure 63 : (a) Évolution de la conductivité électrique à 1100°C en fonction de la P_{O₂} de pastilles d'UO₂ + 0,3 % m Nb₂O₅ et d'UO₂ (b) Domaine de P_{O₂} correspondant reporté sur le diagramme Nb – O

De plus, pour une même valeur de P_{O₂}, la conductivité électrique du matériau UO₂ dopé à 0,3 % m niobium est plus élevée que celle d'UO₂ non dopé. Cela montre que le niobium en solution solide participe à la modification de la concentration en porteurs de charge du matériau. Par ailleurs, la

conductivité électrique étant plus élevée, cela signifie qu'il y a création de trous ou d'électrons. Toutefois, une mesure complémentaire par effet Seebeck serait nécessaire pour pouvoir identifier la nature de ces porteurs de charge.

Suivi de la conductivité en fonction de la température

La **Figure 64** présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température d'échantillons UO₂ dopé Nb₂O₅ (0,3 et 1 % m) et d'un échantillon UO₂ non dopé obtenu par Ruello [Ruello, 2005]. Quel que soit l'échantillon (dopé ou non dopé), la conductivité électrique diminue quand la température diminue. De plus, la comparaison du comportement électrique des deux échantillons UO₂ dopé niobium montre que plus la teneur en niobium est élevée plus la transition entre les domaines intrinsèque et extrinsèque (caractérisé par le changement de pente) se fait à basse température. La transition d'UO₂ se fait vers 820°C et celle d'UO₂ + 0,3 % m Nb₂O₅ se fait vers 450°C. Pour l'échantillon UO₂ + 1 % m Nb₂O₅, la transition n'est pas observée car se fait à trop basse température.

Ce résultat pourrait indiquer que les porteurs de charge dans le matériau dopé sont plutôt de type électrons dans la mesure où la mobilité de ces derniers est inférieure à celle des trous, ce qui correspond à une transition entre les domaines intrinsèques et extrinsèques à plus basse température. Cette hypothèse serait également cohérente avec une solubilisation du niobium dans UO₂ sous forme Nb⁵⁺ comme cela sera discuté dans le paragraphe 4.2.4.2.

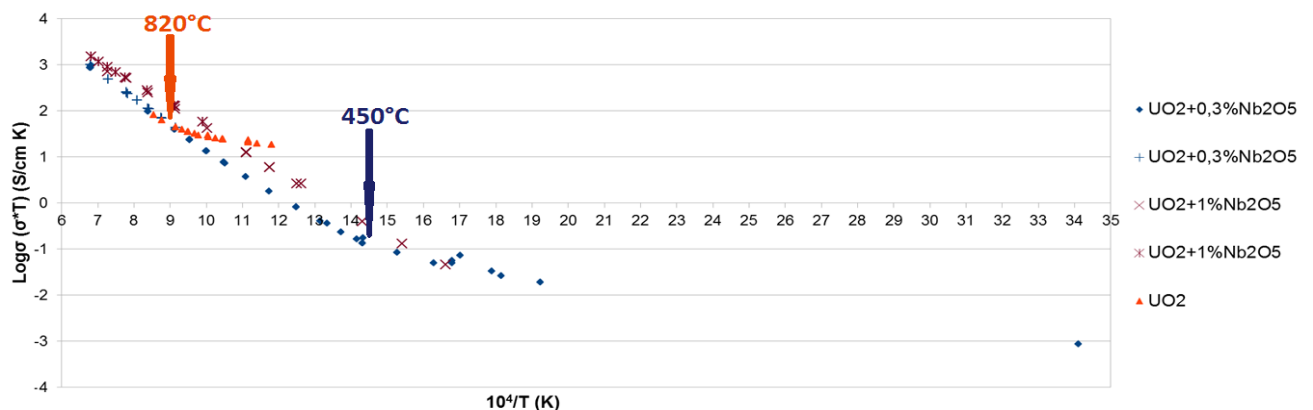


Figure 64 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température de pastilles d'UO₂ dopé avec 0,3 % et 1 % m en Nb₂O₅

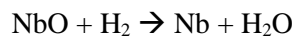
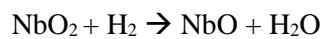
4.2.2 Température d'activation des systèmes rédox du niobium

Afin d'analyser la température d'activation des systèmes rédox du niobium (estimée d'après la littérature vers 1000°C [Sawbridge, 1981]) une analyse thermogravimétrique est réalisée sur un échantillon UO₂ dopé avec 1 % m (NbO₂+NbO) selon le cycle thermique suivant :

- une montée en température lente (24°C.h⁻¹) jusqu'à 1600°C, afin d'assurer la mise en place de l'équilibre du tampon,
- un palier de 10 min à 1600°C,
- un refroidissement à 600°C.h⁻¹ jusqu'à 20°C.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 65**. Nous observons une première perte de masse de 0,15 % correspondant au départ de l'eau adsorbée sur la poudre de départ, suivie d'une seconde, d'environ 0,85 %, qui est associée à la réduction d'UO_{2+x} en UO_{2,00}. Après stabilisation de la masse de la pastille, nous observons une dernière perte de masse, à partir de 750°C, avec un changement de pente se produisant vers 1000°C. Ce changement de pente pourrait alors correspondre à l'activation du couple rédox du niobium présent dans la pastille et à la mise en place de la régulation de la P_{O₂} au sein du matériau. Il se traduit également par un faible dégagement d'oxygène (perte de masse).

Nous allons ramener cette perte de de masse (0,12 %) à la quantité d'oxygène échangée et en déduire combien de NbO₂ a été consommé, c'est-à-dire s'est transformé en NbO. Sous Ar/5% H₂, le phénomène se produisant est une réduction. La perte de masse correspondant à l'oxygène qui se dégage du matériau, de l'eau se forme par association de l'O du matériau et de H₂ du gaz. Les réactions mises en jeu sont alors :



Si nous faisons l'hypothèse que toute la perte de masse est l'O, une perte de 0,12 % m correspond à $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol de O. D'autre part, le dopage de cet échantillon était de 1 % m en NbO₂/NbO, avec le couple redox introduit en proportion équimolaire. Chaque oxyde de niobium présentait $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol dans le système pour un total de $8,6 \cdot 10^{-3}$ mol de Nb.

En supposant que l'oxygène perdu a permis les échanges d'oxygène dans le couple redox, tout le NbO₂ a été consommé ($4,3 \cdot 10^{-3} < 7,5 \cdot 10^{-3}$). Cependant, le NbO n'a pas été consommé totalement ($7,5 \cdot 10^{-3} - 4,3 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-3} < 8,6 \cdot 10^{-3}$). La réduction n'est donc pas totale, NbO₂ se réduit en NbO mais NbO ne se réduit que partiellement en Nb. L'équilibre NbO/Nb est donc encore présent.

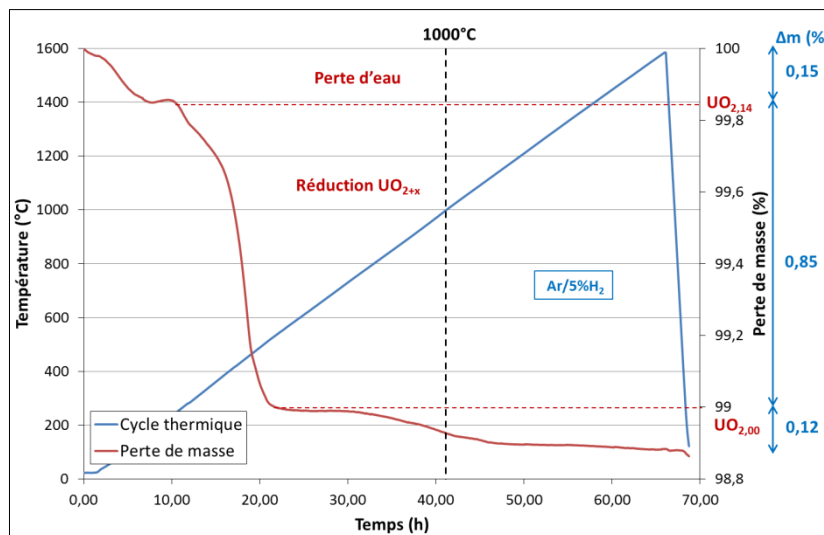


Figure 65 : Analyse thermogravimétrique d'une pastille UO₂ + 1 % m (NbO₂+NbO) sous Ar/5% H₂

4.2.3 Mise en évidence d'une phase liquide

L'étude de la densité et de la microstructure des pastilles dopées suggère l'apparition d'une phase liquide pendant le frittage. Cette phase liquide semble se manifester vers 800°C et apparait pour les

deux couples rédox étudiés (Cf. § 4.1.2.3). Elle ne peut pas être confondue avec la fusion de la phase Nb₂O₅, seule phase liquide répertoriée dans le diagramme de phases vers 1500°C. Cette phase Nb₂O₅ n'est plus présente dans le couple NbO₂/NbO dans le lot S1.

Afin de mettre en évidence la présence de cette phase liquide, une analyse thermique différentielle (ATD) est réalisée sur un mélange de poudres contenant 50 % m UO₂ et 50 % m NbO₂. Cette composition a été choisie car elle est commune aux deux couples rédox utilisés. Le traitement thermique, réalisé sous atmosphère Ar/5% H₂, est le suivant :

- une montée en température à 5°C.min⁻¹ jusqu'à 415°C,
- un palier de 1 h à cette température,
- une montée en température à 5°C.min⁻¹ jusqu'à 1130°C,
- un refroidissement à 15°C.min⁻¹ jusqu'à 20°C.

La **Figure 66** présente l'analyse thermique différentielle du mélange de poudres en fonction du temps et de la température. La ligne de base de cette analyse n'est pas horizontale en raison de la vitesse de montée en température utilisée et des modifications du régime de chauffe lors de la mise en palier à 415°C (Cf. **Annexe 6 (2.3.2)**). Un petit pic endothermique est noté à 810 ± 5 °C qui peut correspondre à une fusion. Au refroidissement, un pic exothermique bien marqué apparaît à la même température, qui correspondrait alors à la solidification de la phase liquide.

A la fin de l'essai, la poudre est très agglomérée, ce qui est cohérent avec la formation d'une phase liquide au cours du traitement thermique qui consolide potentiellement l'échantillon initialement pulvérulent. Cette mesure conforte bien la présence d'une phase liquide dans le système ternaire U – Nb – O vers 810°C sous atmosphère réductrice (Ar/5% H₂).

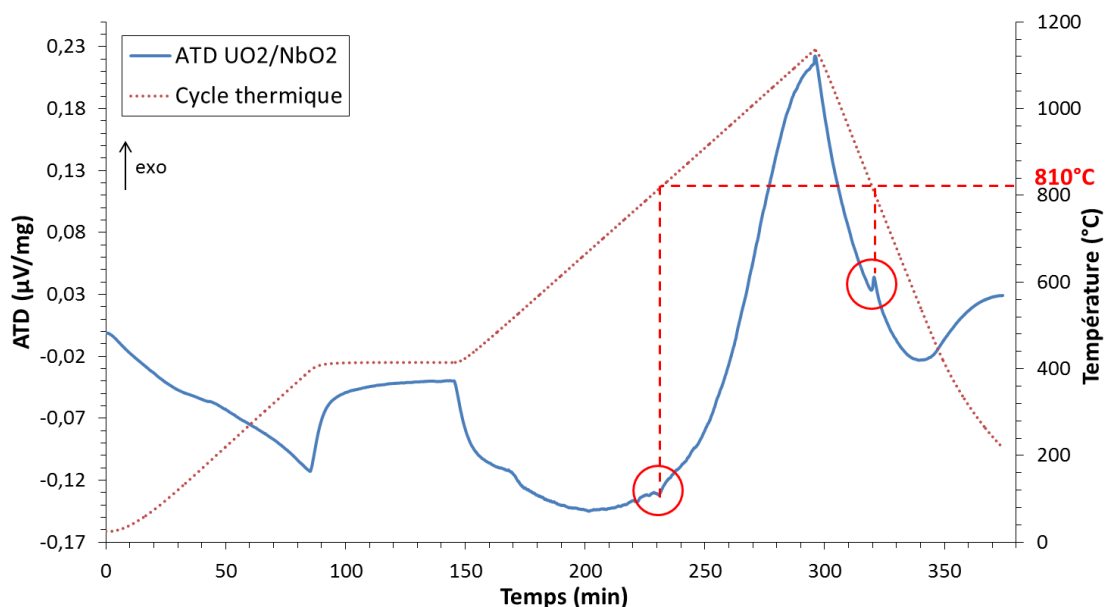


Figure 66 : Analyse thermique différentielle d'un mélange de poudre NbO₂/UO₂ à 1200°C sous Ar/5% H₂

La courbe rouge en pointillés représente le cycle thermique appliqué (en °C) ; la courbe bleu foncé représente la différence de température entre l'échantillon et un témoin.

Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur l'échantillon obtenu pour déterminer la nature des phases présentes après traitement. Les résultats (**Figure 67**) montrent seulement la présence des deux phases initialement introduites : NbO₂ et UO₂. Le fait qu'aucune autre phase n'ait été mise en évidence (au seuil de détection des rayons X soit environ 3 à 4 %) indiquerait que la phase liquide pourrait être de type eutectique (la formation ou la cristallisation de la phase liquide n'implique pas l'apparition d'une troisième phase). La morphologie des inclusions d'UO₂ observées à l'intérieur des précipités d'oxyde de niobium (**Figure 61**) serait alors cohérente avec un eutectique de type globulaire.

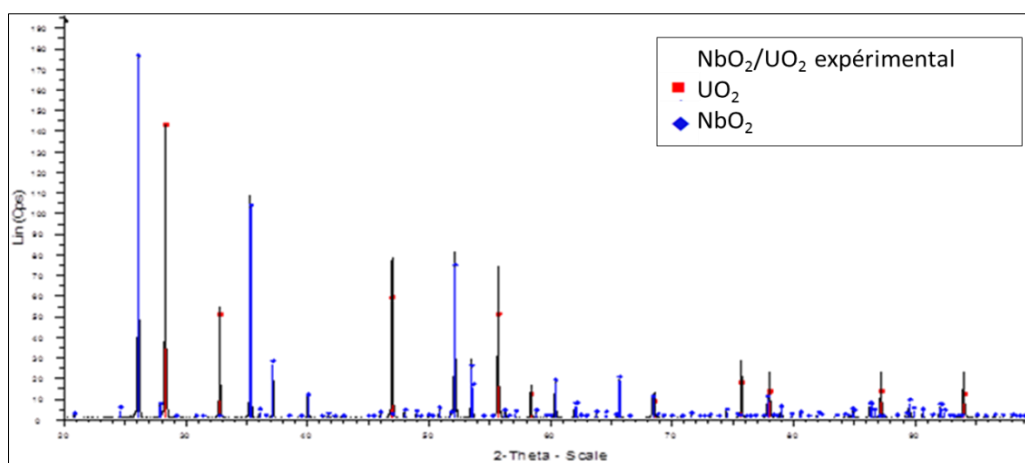


Figure 67 : Diffractogramme de rayons X de la poudre obtenue après traitement thermique à 1130°C sous Ar/5% H₂ du composé 50/50 % m NbO₂/UO₂

En parallèle des examens par DRX, des analyses EDX couplées au MEB ont été réalisées (**Figure 68**). Celles-ci montrent une poudre constituée :

- de sphères de 10 à 30 µm de taille équivalente aux agglomérats sphériques présents dans la poudre UO₂ mise en œuvre (Cf. § 3.1.1). Ces agglomérats n'ayant pas été détruits lors du mélange ont donc simplement fritté sur eux-mêmes.
- de grains agglomérés correspondant à NbO₂. La **Figure 69 a** montre la présence de grains élémentaires agglomérés dans la poudre NbO₂ initiale que nous retrouvons bien après traitement thermique à 1200°C sur la **Figure 69 b**.
- d'amas de plus grande taille qui apparaissent consolidés et qui pourraient être le résultat de l'action de la phase liquide entre NbO₂ et UO₂. La faible quantité d'uranium détectée dans ces amas indique que l'eutectique mis en jeu n'engagerait a priori qu'une faible proportion d'oxyde d'uranium.

La présence de sphères intactes d'UO₂ et de grains de NbO₂ montre également que toute la poudre n'a pas réagi. En effet, dans le mélange de poudres mis en œuvre ici par simple brassage, tous les grains ne se touchent pas, contrairement au cas d'un comprimé, ce qui limite les réactions aux interfaces.

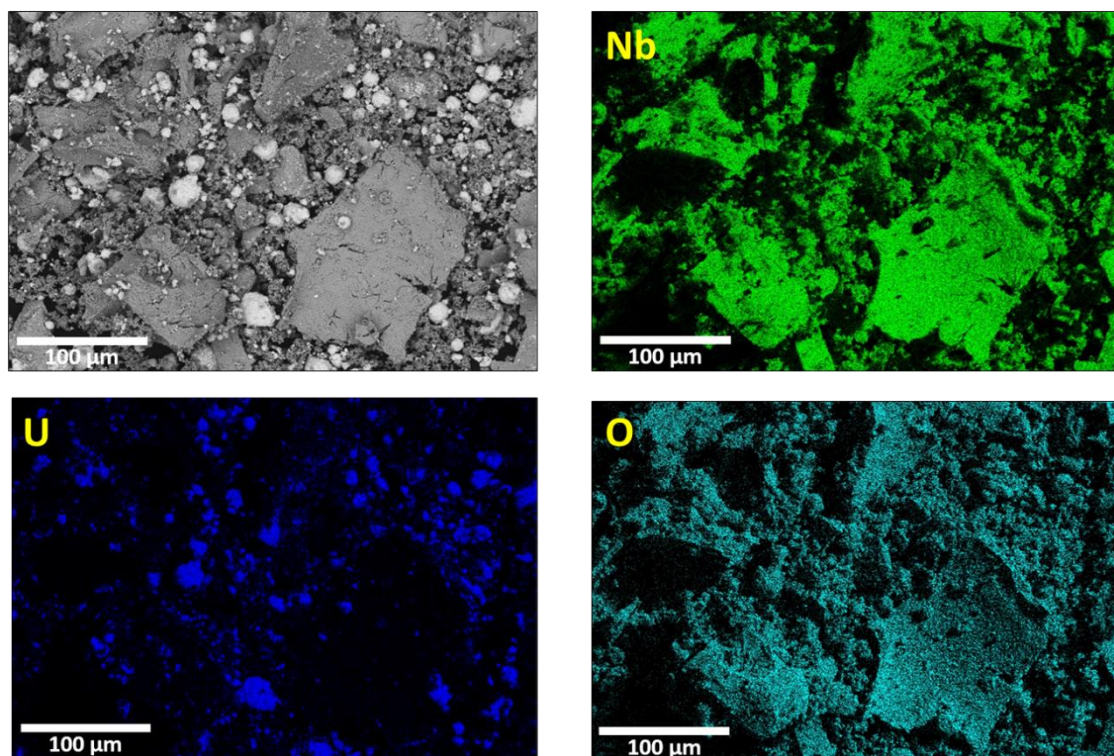


Figure 68 : Micrographie MEB et cartographies EDX de la poudre obtenue après traitement thermique à 1200°C sous Ar/5% H₂ du composé 50/50 % m NbO₂/UO₂

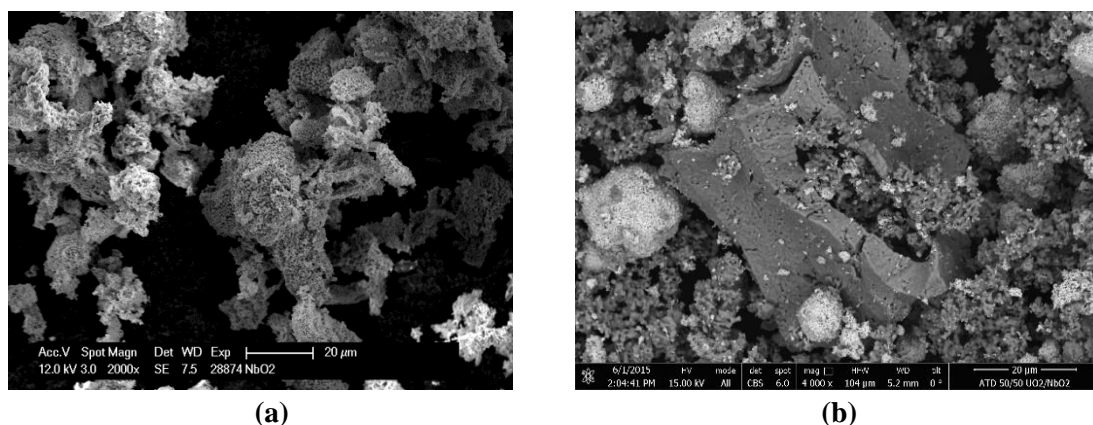


Figure 69 : Micrographies MEB (a) de la poudre initiale NbO₂ et (b) de la poudre obtenue après traitement thermique à 1200°C sous Ar/5% H₂ du composé 50/50 % m NbO₂/UO₂, montrant la présence de grains élémentaires caractéristiques

Le traitement thermique réalisé à 1130°C sur un mélange 50 % m UO₂ + 50 % m NbO₂ confirme la présence d'une phase liquide révélée par les mesures dilatométriques qui montraient une forte accélération du retrait vers 800°C. Aucun oxyde de niobium ne fond à cette température et aucune autre phase relative à ce système présentant une fusion dans ce domaine de température n'est mentionnée dans la littérature. Les différentes expériences présentées dans ce chapitre tendent donc à montrer que le système U – O – Nb présente bien une fusion de type eutectique globulaire (avec de faibles taux en U) vers 810°C en conditions réductrices. La température de fusion relativement basse par rapport aux conditions de fonctionnement du combustible en réacteur implique que des investigations complémentaires doivent être poursuivies afin de déterminer quels sont les oxydes de niobium réellement impliqués dans ce processus.

4.2.4 Niobium en solution solide dans la matrice UO₂

4.2.4.1 Teneur en niobium dans UO₂

La teneur en niobium dissous dans la matrice UO₂ est une donnée essentielle à connaître pour la fabrication du combustible. En effet, la capacité tampon du couple oxydo-réducteur dépend de la proportion de phase précipitée du niobium. Il est donc impératif de prendre en compte la phase solubilisée dans la quantité initiale de dopant à introduire dans le combustible.

La solubilité du niobium a été déterminée par des analyses de microsonde électronique réalisée sur un échantillon fritté à 1700°C pendant 4 h pour lequel nous pouvons considérer que l'équilibre thermodynamique a été atteint.

La méthodologie est la suivante :

- Recherche de zones dépourvues de précipités dans la matrice UO₂ au centre et au bord de l'échantillon ;
- Positionnement de profils en lignes de 100 µm environ dans ces zones de la matrice exemptes de précipités et si possible de porosités ;
- Analyse quantitative (WDS) des teneurs en uranium, oxygène et niobium le long des profils par pas de 2 µm.

Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon S1SR soit UO₂ + 0,8 % m (NbO₂+NbO) fritté à 1700°C sous Ar/5% H₂. Compte tenu de la faible quantité de Nb métallique présent dans l'échantillon (Cf. § 5.2.2), nous faisons l'hypothèse que les conditions de P_{O₂} sont celles imposées par le tampon NbO₂/NbO à 1700°C soit $\log_{10}(P_{O_2}) = -11,15$ à 1700°C. La **Figure 70 a** présente un exemple de positionnement des profils au centre de la matrice UO₂ avec les profils de la teneur en niobium associés (**Figure 70 b, c, d**). Pour déterminer la valeur moyenne de solubilité du niobium dans UO₂, les points non représentatifs issus soit des porosités (teneur en Nb très faible) soit des grains sur-concentrés en niobium (teneur en Nb très élevée) sont exclus. Les trois teneurs moyennes en niobium solubilisé sont identiques et leur moyenne est égale à $0,35 \pm 0,03$ % m au centre comme au bord de la pastille (pas de variation de la teneur en niobium dans UO₂ ou d'évaporation du niobium en bord de pastille). Malgré la présence de Nb métal en faible quantité, nous faisons alors l'hypothèse que **la limite de solubilité du niobium dans UO₂ à 1700°C associée à la coexistence du couple NbO₂/NbO ($\log_{10}(P_{O_2}) = -11,15$) est égale à $0,35 \pm 0,03$ % m**. Cette valeur est à rapprocher des valeurs 0,3 et 0,5 % m en Nb₂O₅ rapportées dans la littérature [Song, 1999 – Harada, 1996], qui correspondent à environ 0,34 % en niobium / UO₂ (**Tableau 4**).

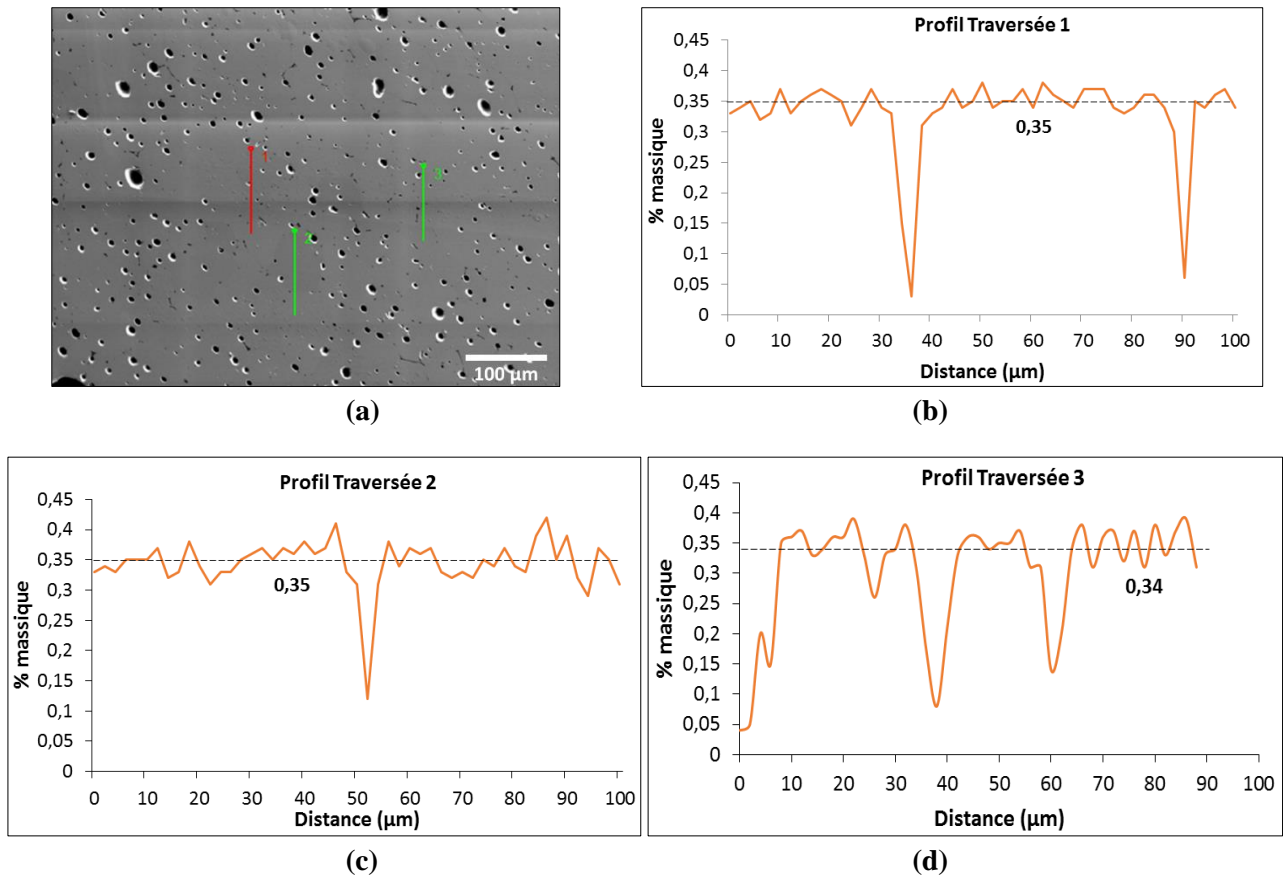


Figure 70 : (a) Micrographie d'une zone au centre de la pastille (sans précipité) et (b), (c) et (d) Évolutions respectives de la teneur en niobium le long des traversées 1, 2 et 3 dans l'échantillon S1SR

4.2.4.2 Degré d'oxydation du niobium en solution solide

La connaissance des degrés d'oxydation du niobium solubilisé dans la matrice UO₂ est importante car elle permet de déterminer la nature de ou des espèces solubilisées dans la matrice. L'étude est réalisée sur plusieurs échantillons des lots S1 et S2, recuits à différentes températures, pour mesurer le degré d'oxydation de Nb dans UO₂.

Le degré d'oxydation est déterminé à partir de mesures de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et plus particulièrement par analyses XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette technique est présentée de manière plus complète dans le paragraphe 5.2.2 et dans l'Annexe 6. Elles sont réalisées dans ce cas au seuil L₃ du niobium sur la ligne de lumière ID21 (synchrotron ESRF). Les spectres collectés présentent un signal très faible. Les spectres présentés sont donc issus d'une moyenne faite sur la collection de 40 spectres XANES réalisés pour chaque analyse. Seules les positions des seuils d'absorption E₀ sont étudiées et comparées à celles de composés de référence (Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅). Ce seuil d'absorption permet de déterminer l'état d'oxydation de l'élément.

Les pointés sont réalisés dans des grains, loin des précipités pour s'affranchir au maximum de leur participation dans le signal de la matrice. Quels que soient la composition du couple rédox et les températures de recuit, les spectres XANES sont équivalents (**Figure 71**) : le pic de forte intensité apparaît pour la même valeur d'énergie E₀ sur le spectre, vers 2 372 eV. Cependant, son intensité varie. L'intensité de ce pic dépend en fait de l'état d'oxydation du niobium comme l'ont montré les mesures réalisées sur les échantillons de référence **Figure 72**. Cette intensité est plus faible pour le niobium

métallique et la plus élevée pour Nb₂O₅. Une contribution de précipités contenant NbO₂, NbO voire Nb, présents sous la surface étudiée pourrait rendre compte de ce phénomène.

Les valeurs des énergies de seuil d'absorption E_0 des pics les plus intenses des échantillons S1R1, S1R2, S2R1, S2R2 et S1R3 (**Tableau 12**), sont très proches de l'énergie de seuil E_0 de l'oxyde Nb₂O₅ ($2372,4 \pm 0,2$ eV). Il faut relever le fait que ces résultats sont obtenus pour des compositions initiales en dopants différentes (S1 : NbO₂+ NbO ; S2 : Nb₂O₅+NbO₂). Pour les autres échantillons (S2R3, S1R4 et S2R4) une diminution de la valeur de E_0 est bien notée, qui tend vers la valeur associée à l'oxyde NbO₂ ($2371,2 \pm 0,2$ eV). Toutefois, ces échantillons sont ceux pour lesquels la participation de précipités au signal global est suspectée. La diminution observée de E_0 pourrait alors être attribuée à ces impuretés. La matrice resterait donc semblable pour tous les échantillons, avec un degré d'oxydation du niobium solubilisé égal à +5.

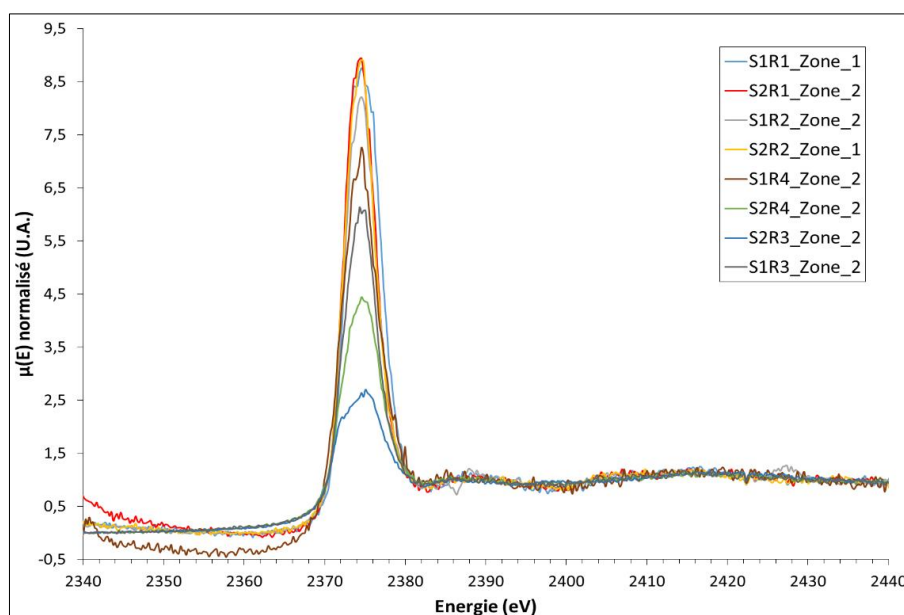


Figure 71 : Spectres XANES de la matrice d'échantillons des lots S1 et S2 au seuil L₃ du Nb selon différentes températures de recuits

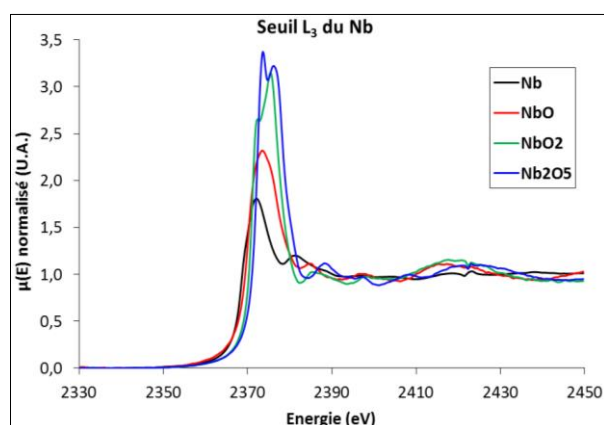


Figure 72 : Spectres XANES des composés de référence au seuil L₃ du Nb

Tableau 12 : Énergies de seuil d'absorption E_0 des matrices des échantillons des lots S1 et S2 ayant subi différentes conditions de recuits au seuil L_3 du niobium

Conditions thermodynamiques	S1 UO ₂ +0,8%m (NbO ₂ +NbO)	S2 UO ₂ +0,8%m (Nb ₂ O ₅ +NbO ₂)
R1 – 1000°C	$E_0 = 2372,6 \pm 0,2 \text{ eV}$	$E_0 = 2372,5 \pm 0,2 \text{ eV}$
R2 – 1200°C	$E_0 = 2372,3 \pm 0,2 \text{ eV}$	$E_0 = 2372,1 \pm 0,2 \text{ eV}$
R3 – 1500°C	$E_0 = 2371,8 \pm 0,2 \text{ eV}$	$E_0 = 2371,2 \pm 0,2 \text{ eV}$
R4 – 1700°C	$E_0 = 2371,5 \pm 0,2 \text{ eV}$	$E_0 = 2371,5 \pm 0,2 \text{ eV}$

Les mesures XANES réalisées sur nos échantillons tendent à prouver que quels que soient le couple rédox de départ et la température de recuit, la phase solubilisée du niobium dans la matrice est de degré d'oxydation +5.

4.3 ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE SOLUBILITE DU NIOBIUM DANS UO₂ A 1700°C

Afin de pouvoir proposer une description unifiée de la solubilisation de dopants dans le combustible UO₂, une démarche similaire à celle mise en œuvre pour la solubilité du chrome dans UO₂ [Riglet, 2006 – Riglet, 2009 – Riglet, 2014] et dans (U, Pu)O₂ [Thomas, 2013] a été suivie afin d'établir un modèle de solubilité du niobium dans UO₂.

Pour établir sans ambiguïté le modèle de solubilité d'un dopant oxyde dans UO₂, il faut disposer de trois types de données essentielles : la nature de la phase précipitée, la nature de la phase solubilisée (degré d'oxydation du dopant en solution solide) et la teneur du dopant dans la solution solide.

4.3.1 Etat des lieux des données disponibles

4.3.1.1 Données bibliographiques

Les études relatives à la solubilité du niobium dans UO₂ ont été rapportées dans le chapitre 2 (Cf. § 2.3.3.). Il en ressort que peu de données fiables existent et, le plus souvent, les conditions expérimentales P_{O₂} ne sont pas maîtrisées ou transcrites. Nous ne retenons ainsi que deux études pour lesquelles les paramètres thermodynamiques (T et P_{O₂}) sont mentionnés et dont les résultats sont reportés dans le **Tableau 13**. La solubilité définie par Y. Harada [Harada, 1996] est déterminée en mesurant la variation du paramètre de maille (méthode indirecte) ; celle définie par K. W. Song [Song, 1999] découle d'analyses EPMA (méthode directe).

Tableau 13 : Données expérimentales de solubilité du niobium dans UO₂ de la littérature

Référence	T (°C)	P _{H₂O} /P _{H₂}	μ _{O₂} (kJ.mol ⁻¹)	log ₁₀ (P _{O₂}) (bar)	s (% m Nb ₂ O ₅)	log ₁₀ (s) (s en mol Nb/mol U)	Méthode de mesure
[Harada, 1996]	1700	1.10 ⁻²	- 426	- 11,27	0,5	- 1,995	Paramètre de maille
[Song, 1999]	1700	2,5 10 ⁻³ à 2,0.10 ⁻²	- 471 à - 403	- 12,47 à - 10,67	0,3 à 0,5	- 2,092 ± 0,10	EPMA

4.3.1.2 Données expérimentales acquises dans ce travail

Les expériences développées dans ce travail ont été réalisées à 1700°C, température pour laquelle le modèle de solubilité est établi. Les données obtenues concernent à la fois la caractérisation des phases précipitées et de la phase solubilisée ainsi que la détermination de la teneur en Nb dans la solution solide.

- Les analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) mettent en évidence des précipités pour la plupart triphasés, contenant majoritairement NbO₂ et NbO avec du Nb métallique en moindre teneur (Cf. § 5.2.2.). Compte tenu de la faible quantité de Nb, nous faisons l'hypothèse que les conditions de P_{O₂} sont celles imposées par le tampon NbO₂/NbO à 1700°C soit log₁₀(P_{O₂}) = - 11,15 à 1700°C.
- D'après ces mêmes analyses (SAX), le niobium solubilisé dans UO₂ se présente sous **une seule forme soluble, de degré d'oxydation +V** (Nb⁵⁺), ce qui implique, par électro-neutralité, une forme solubilisée de stœchiométrie NbO_{5/2(ss)} (Cf. § 4.2.4.2).
- Les mesures de solubilité réalisées à la microsonde électronique ont permis de déterminer à 1700°C et dans les conditions du tampon (NbO₂/NbO), une teneur en niobium solubilisé dans UO₂ de 0,35 ± 0,03 % m Nb/UO₂ (Cf. § 4.2.4.1) soit log₁₀(s) = -1,993 ± 0,04 (s en mol Nb.mol⁻¹ U).

4.3.2 Méthodologie

Pour construire un diagramme de solubilité, il faut de manière générale définir les réactions de solubilisation des différentes espèces solides présentes dans le matériau, en fonction de la P_{O₂}. La réaction de solubilisation d'un composé MO_{k(s)} dans UO₂ donnant lieu à une espèce soluble MO_{α(ss)} est donnée à une température T par la réaction :



$$\text{avec} \quad p = \frac{1}{2} (\alpha - k) \quad \text{Équation 7}$$

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 1 (Cf. § 1.2.1), dans nos conditions d'études qui correspondent à de très faibles pressions, l'activité d'O_{2(g)} est équivalente à la pression partielle d'oxygène, exprimée en atmosphère. La constante de solubilité, constante d'équilibre de la réaction précédente notée K_s, est alors définie selon l'expression :

$$K_s(T) = \frac{a_{MO_{\alpha(ss)}}}{a_{MO_{k(s)}} \times P_{O_2}^p} \quad \text{Équation 8}$$

où a_i représente l'activité de l'espèce i . Nous avons donc :

$$\log_{10}(a_{MO_{\alpha(ss)}}) = \log_{10}(K_s(T)) + p \log_{10}(P_{O_2}) \quad \text{Équation 9}$$

avec $a_{MO_{k(s)}} = 1$ (phase solide).

En supposant que nous avons une solution idéale ou très diluée (dopant en très faible quantité dans UO₂ et faible solubilité du niobium dans UO₂), les activités des espèces en solution peuvent être considérées comme équivalentes à leurs fractions molaires dans UO₂ ($a_{MO_{\alpha(ss)}} \approx y_M$). Nous avons alors :

$$\log_{10}(y_M) = \log_{10}(K_s(T)) + p \log_{10}(P_{O_2}) \quad \text{Équation 10}$$

Cette dernière équation montre qu'à température constante, $\log_{10}(y_M)$ varie en fonction de $\log_{10}(P_{O_2})$ selon une droite de pente p (Équation 6). Nous pouvons noter que :

- si $p = 0$, la forme solubilisée $MO_{\alpha(ss)}$ et le solide $MO_{k(s)}$ sont de même stœchiométrie. La solubilité dans UO₂ est alors constante et indépendante de la P_{O_2} ;
- si $p > 0$, la forme solubilisée $MO_{\alpha(ss)}$ est plus oxydée que le solide $MO_{k(s)}$ et la solubilité du solide augmente en fonction de la P_{O_2} ;
- si $p < 0$, la forme solubilisée $MO_{\alpha(ss)}$ est moins oxydée que le solide $MO_{k(s)}$ et la solubilité du solide diminue en fonction de la P_{O_2} .

4.3.3 Modèles de solubilité du niobium dans UO₂

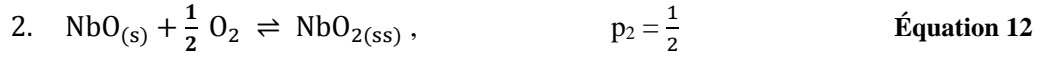
Les analyses d'absorption X ont démontré que l'espèce solubilisée du niobium dans la matrice UO₂ serait plutôt Nb⁵⁺. Cependant, la forme soluble plus couramment admise dans la littérature est Nb⁴⁺ [Song, 1999]. Devant cette incertitude qui reste à lever, nous avons alors établi les deux modèles de solubilité (avec les deux degrés d'oxydation de l'espèce soluble) pour étudier l'impact du degré d'oxydation de la forme solubilisée sur la solubilité du dopant dans UO₂. Ces modèles sont établis à 1700°C.

Pour construire les diagrammes de solubilité, nous avons donc défini les réactions de solubilisation des espèces solides du niobium présentes dans le matériau (avec les pentes de variations associées en fonction de P_{O_2}) en fonction de l'espèce solubilisée choisie. Dans les domaines d'intérêt en température (600 à 2000°C) et en P_{O_2} (- 550 à - 200 kJ.mol⁻¹ O₂), le système Nb – O présente quatre phases solides : Nb (0), NbO (+2), NbO₂ (+4) et Nb₂O₅ (+5) dans lequel le niobium est engagé sous quatre degrés d'oxydation différents. Ensuite, en s'appuyant d'une part sur la connaissance des limites entre les domaines de stabilité des phases solides du niobium à 1700°C (FactSage) et d'autre part sur les données expérimentales disponibles, le diagramme de solubilité est construit et ajusté en ordonnée.

Nous supposons par la suite que les seules formes oxydes solides de niobium possibles sont les phases Nb(s), NbO(s), NbO₂(s) et Nb₂O₅(s). Les éventuelles phases ternaires UNb_xO_y, ne sont pas considérées dans la mesure où leur existence, parfois évoquée dans la littérature, n'a pas été formellement établie.

4.3.3.1 Hypothèse 1 : Nb⁴⁺ solubilisé

Si la phase solubilisée est Nb⁴⁺ (soit une espèce soluble de stœchiométrie NbO_{2(ss)}), les équations de solubilisation (d'après l'Équation 6) sont les suivantes :



La loi de variation de la solubilité du niobium en fonction de la P_{O₂} obtenue se décompose alors en quatre parties linéaires :

- de pente 1 dans le domaine de stabilité de Nb_(s),
- de pente 0,5 dans le domaine de stabilité du NbO_(s),
- de pente 0 dans le domaine de stabilité du NbO_{2(s)},
- de pente - 0,25 dans le domaine de stabilité du Nb₂O_{5(s)}.

Le modèle de solubilité résultant, lorsque la forme solubilisée est Nb⁴⁺, est reporté en **Figure 73**. La forme solubilisée du niobium NbO_{2(ss)} étant plus oxydée que les phases solides Nb_(s) et NbO_(s), la solubilité augmente en fonction de la P_{O₂} dans ces deux domaines de stabilité. Au contraire, NbO_{2(ss)} étant moins oxydée que Nb₂O_{5(s)}, la solubilité décroît en fonction de la P_{O₂} dans son domaine de stabilité. Dans le domaine de stabilité de NbO_{2(s)}, la solubilité est indépendante de la P_{O₂}.

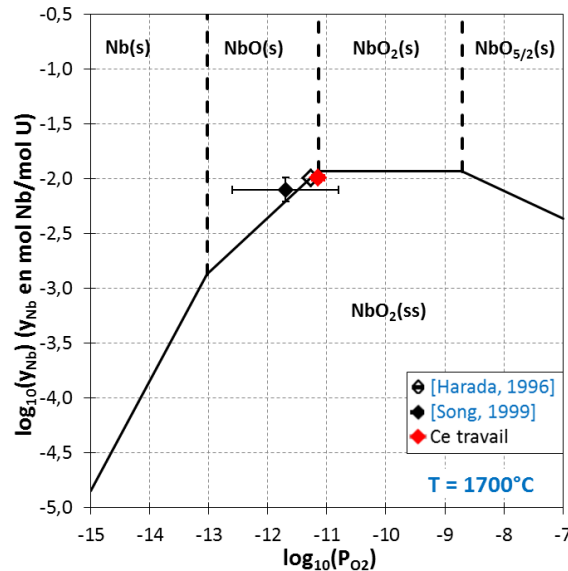


Figure 73 : Variation de la solubilité (en fraction molaire) du niobium dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène lorsque la phase solubilisée est Nb⁴⁺

Les courbes de solubilité sont dessinées en trait continu. Les segments de droite en trait discontinu délimitent les domaines de stabilité des phases stables du niobium à 1700°C.

4.3.3.2 Hypothèse 2 : Nb⁵⁺ solubilisé

Si la phase solubilisée est Nb⁵⁺ (soit une espèce soluble de stœchiométrie NbO_{5/2(ss)}), les équations de solubilisation (d'après l'Équation 6) sont les suivantes :



La loi de variation de la solubilité du niobium en fonction de la P_{O₂} obtenue se décompose alors en quatre parties linéaires :

- de pente 1,25 dans le domaine de stabilité de Nb_(s),
- de pente 0,75 dans le domaine de stabilité du NbO_(s),
- de pente 0,25 dans le domaine de stabilité du NbO_{2(s)},
- de pente 0 dans le domaine de stabilité du Nb₂O_{5(s)}.

Le modèle de solubilité résultant, lorsque la forme solubilisée est Nb⁵⁺, est reporté en **Figure 74**. La forme solubilisée du niobium Nb₂O_{5(ss)} étant plus oxydée que les phases solides Nb_(s), NbO_(s) et NbO_{2(s)}, la solubilité augmente en fonction de la P_{O₂} dans ces trois domaines de stabilité. Dans le domaine de stabilité de Nb₂O_{5(s)}, la solubilité est indépendante de la P_{O₂}.

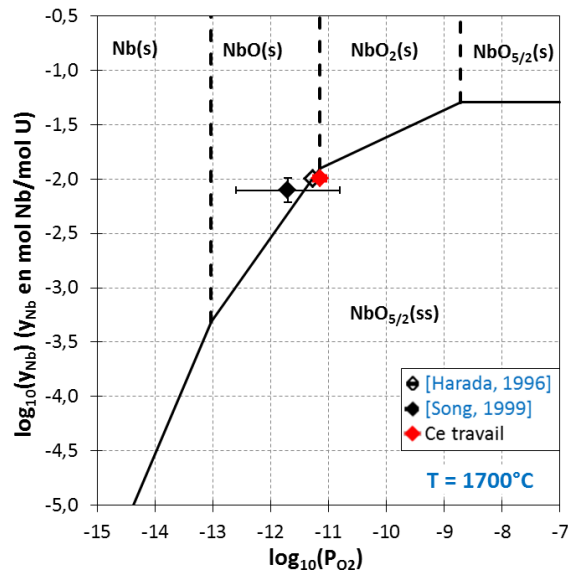


Figure 74 : Variation de la solubilité (en fraction molaire) du niobium dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène lorsque la phase solubilisée est Nb⁵⁺

Les courbes de solubilité sont dessinées en trait continu. Les segments de droite en trait discontinu délimitent les domaines de stabilité des phases stables du niobium à 1700°C.

4.3.4 Discussion

L'ajustement de ces deux modèles, établis pour deux formes solubilisées possibles (Nb^{4+} et Nb^{5+}), avec les données expérimentales disponibles et nos mesures conduit à deux courbes de solubilité (**Figure 75**) qui présentent des écarts importants en particulier dans les domaines de stabilité de $\text{Nb}_{(s)}$ et de $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$. Ces écarts peuvent atteindre un ordre de grandeur en fraction molaire à $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ atm, par exemple. Même si les résultats de la littérature proposent une valence + 4 pour le niobium solubilisé, nos résultats plus récents de spectroscopie d'absorption X tendent à prouver que la valence du niobium est de + 5, ce qui correspondrait au diagramme de la **Figure 74**. Il faut relever que, dans ce cas, les valeurs de Y. Harada et K. W. Song restent en accord avec l'évolution prédite de la solubilité.

Les deux modèles établis dans cette étude supposent que l'espèce solubilisée dans la matrice ne présente qu'un seul degré d'oxydation (Nb^{4+} ou bien Nb^{5+}), indépendamment de la P_{O_2} . Or, tout comme en phase solide, l'espèce en solution solide est aussi susceptible de s'oxyder en fonction de la P_{O_2} . Ces travaux seraient donc à compléter par de nouvelles expériences visant à confirmer le ou les états d'oxydation du niobium solubilisé en fonction de la P_{O_2} , afin de lever toutes les incertitudes portant sur la nature du niobium en solution solide en fonction de la P_{O_2} .

Par ailleurs, les seules données expérimentales utilisables à ce jour [Harada, 1996 – Song, 1999], pour ajuster le modèle en ordonnée, se situe à une seule P_{O_2} (au voisinage de 10^{-11} atm) avec des précipitées de stœchiométrie NbO et/ou NbO_2 . Il serait souhaitable, afin d'asseoir les hypothèses d'établissement du modèle, d'acquérir de nouvelles données expérimentales correspondant aux quatre domaines de stabilité identifiés, $\text{Nb}_{(s)}$, $\text{NbO}_{(s)}$, $\text{NbO}_{2(s)}$ et $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$. Par ailleurs, la question de l'existence et de la stabilité de phases ternaires précipitées de type UNb_2O_x , évoquée par K. W. Song mais pas formellement établie, devra aussi être considérée.

Enfin, afin de compléter cette étude et d'acquérir les fonctions thermodynamiques relatives à la solubilité du niobium dans UO_2 pour alimenter les bases de données thermodynamiques orientées combustible, il serait utile d'établir, à partir d'expériences dédiées, les lois de variations de la solubilité du Nb dans UO_2 en fonction de la température dans les conditions d'intérêt en fabrication et en fonctionnement.

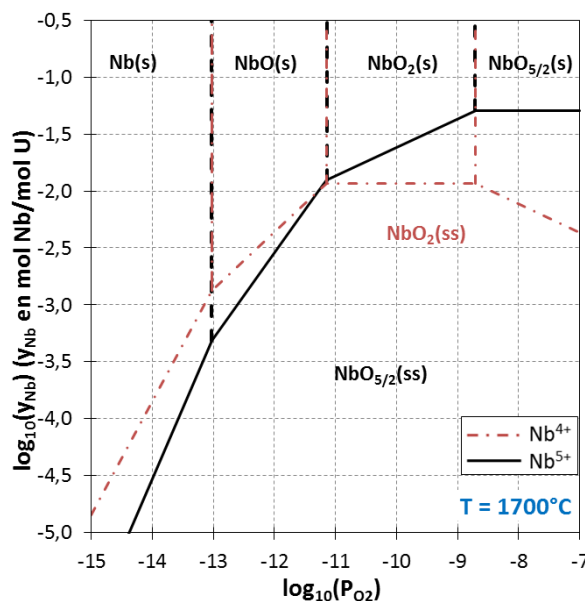


Figure 75 : Comparaison des modèles de solubilité du niobium dans UO_2 à 1700°C avec les formes solubilisées Nb^{4+} et Nb^{5+}

4.4 CONCLUSION

Le procédé de fabrication défini au chapitre 3 a permis d'élaborer des matériaux dopés niobium d'une densité de $93,2 \pm 0,2$ % d_{th} pour UO₂ + 0,8 % m (NbO₂+NbO) et $95,5 \pm 0,2$ % d_{th} pour UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅+NbO₂). Des recuits, réalisés à différentes températures (1000, 1200, 1500 et 1700°C) ont été appliqués aux pastilles frittées afin de balayer une large gamme de potentiels d'oxygène. Quels que soient le couple rédox de départ et la température de recuit, les échantillons présentent un grossissement granulaire d'un facteur de l'ordre de trois par rapport à la taille des grains constatée dans un combustible UO₂ standard. De plus, nous observons des précipités d'oxyde de niobium répartis de manière hétérogène dans la pastille. Le niobium sous ses formes oxyde ou métal, se solubilise dans UO₂ vraisemblablement sous une seule forme, de degré d'oxydation +5, et sa solubilité à 1700°C a été évaluée à $0,35 \pm 0,035$ % m.

La découverte d'une phase liquide entre UO₂ et un oxyde de niobium montre que le système UO₂ - NbO_x n'est pas encore bien connu. Des expériences complémentaires doivent alors être réalisées afin de mieux le caractériser.

Le modèle de solubilité du niobium établi dans le cadre de ce travail constitue un modèle préliminaire établi à une seule température (1700°C), en cohérence avec les trois données expérimentales disponibles et en s'appuyant sur des hypothèses concernant la nature de la forme solubilisée dans UO₂. Une validation plus large du modèle (et des hypothèses sur lequel il repose) est maintenant nécessaire par de nouvelles mesures expérimentales ciblées dans les différents domaines de stabilité des phases solides du niobium, en fonction de T et P_{O₂}.

Chapitre 5 : Validation du principe de contrôle de la P_{O_2} par un couple rédox

5.1	ÉTUDE DE L'EFFET INDUIT PAR LA PRESENCE D'UN TAMPON.....	123
5.1.1	Suivi du frittage par dilatométrie.....	123
5.1.1.1	Cycle de frittage et pastilles traitées	123
5.1.1.2	Comportement en densification	124
5.1.2	Suivi de la conductivité électrique	126
5.2	CARACTERISATION DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT .	128
5.2.1	Composition chimique élémentaire des précipités	128
5.2.2	Spéciation du niobium présent dans les précipités	130
5.2.2.1	Méthodologie	131
5.2.2.2	Composés de références	132
5.2.2.3	Spéciation du niobium dans les précipités	133
5.2.2.4	Spéciation du niobium aux joints de grain	140
5.2.2.5	Discussion	142
5.3	CONCLUSION	144

Chapitre 5 : Validation du principe de contrôle de la P_{O_2} par un couple rédox

Ce dernier chapitre a pour objet d'apporter des éléments de validation du principe de contrôle de la P_{O_2} dans le combustible UO_2 grâce à un couple rédox introduit in-situ, en l'occurrence, Nb_2O_5/NbO_2 ou NbO_2/NbO .

Pour cela, nous allons étudier deux propriétés du combustible qui peuvent être régulées ou du moins impactées par le tampon rédox. Il s'agit du comportement en densification et de la conductivité électrique. De plus, nous allons caractériser de manière plus précise la nature des deux composants participant au couple rédox mis en jeu.

5.1 ÉTUDE DE L'EFFET INDUIT PAR LA PRESENCE D'UN TAMPON

La première étape consiste à mettre en évidence l'action du tampon oxydo-réducteur in-situ sur les propriétés du combustible. Deux d'entre elles sont considérées ici : le comportement en densification du combustible et la conductivité électrique.

5.1.1 Suivi du frittage par dilatométrie

Nous allons étudier l'effet de la présence du tampon sur la cinétique de densification, en considérant différentes atmosphères. Si le tampon agit, la densification de pastilles d' UO_2 dopé devrait alors être indépendante de la P_{O_2} environnante durant la durée d'activation du tampon.

5.1.1.1 Cycle de frittage et pastilles traitées

Le cycle de frittage est constitué de deux paliers tels que définis au chapitre 3. Il se compose des étapes suivantes :

- Une montée en température à $150^{\circ}C.h^{-1}$ jusqu'à $450^{\circ}C$;
- Un palier de 2 h à $450^{\circ}C$;
- Une montée en température à $200^{\circ}C.h^{-1}$ jusqu'à $1700^{\circ}C$;
- Un palier de 4 h à $1700^{\circ}C$;
- Un refroidissement jusqu'à $20^{\circ}C$ avec une vitesse de refroidissement de $400^{\circ}C.h^{-1}$.

Au total, pour cette étude, six échantillons ont été suivis par dilatométrie pendant leur frittage :

- Deux pastilles d' UO_2 non dopé servant de référence ;
- Deux pastilles d' $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, NbO_2/NbO étant introduit en proportion équimolaire (lot S1) ;
- Deux pastilles d' $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ étant introduit en proportion équimolaire (lot S2).

Pour chacun des trois lots, une pastille suit le traitement thermique sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ et une autre sous argon ultra pur.

5.1.1.2 Comportement en densification

5.1.1.2.1 $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ (lot S1)

La **Figure 76** décrit le comportement en densification des échantillons UO_2 seul et du lot S1 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ sous les atmosphères $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ et argon ultra pur.

Le comportement des pastilles d' UO_2 non dopé a déjà été décrit de manière exhaustive dans le chapitre 3 (Cf. § 3.3.4.2.2.2 a)). Pour les échantillons UO_2 dopés, le frittage sous argon ultra pur (courbe orange) commence à plus basse température (600°C) que celui réalisé sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$, représenté par la courbe bleue (800°C). Cela est caractéristique d'un frittage en conditions oxydantes. Ensuite, la densification est très rapide sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$, plus rapide qu' UO_2 seul fritté sous la même atmosphère. Ceci peut être attribué à la présence de la phase liquide à partir d'environ 800°C . La densification d' UO_2 dopé sous argon ultra pur se fait, elle, en deux temps, avec une augmentation de la vitesse vers 920°C , liée là encore à l'apparition d'une phase liquide. Enfin, une différence notable, spécifique à nos échantillons dopés au niobium, peut être relevée concernant la dé-densification qui apparaît en fin de frittage sous argon ultra pur.

En ce qui concerne la comparaison avec les échantillons de référence, le comportement en densification des pastilles d' UO_2 dopé (courbes orange et verte) est clairement différent. Les deux courbes d' UO_2 dopé se retrouvent toutes les deux, quelle que soit l'atmosphère, entre les courbes d' UO_2 non dopé fritté sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ et sous argon ultra pur. Cette différence de cinétique de densification montre l'influence du dopant niobium sur la densification des pastilles. Un rapprochement des courbes des deux pastilles dopées niobium est observé à partir d'environ 1000°C (température d'activation des couples rédox du niobium). Cette observation constitue un premier indice quant à l'action du tampon rédox sur les cinétiques de densification.

La dernière observation concerne la dé-densification constatée pour les pastilles dopées. Si elle est faible pour l'échantillon fritté sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ (expansion axiale de la pastille d'environ $1,1 \text{ \%}$), elle est en revanche très importante pour celle frittée sous argon ultra pur (environ $6,9 \text{ \%}$). Le traitement thermique étant réalisé tout au long sous argon ultra pur, ce résultat est en accord avec l'explication de la dé-densification proposée au chapitre 3 (Cf. § 3.3.4.2.2.2 e)) : l'étape de prétraitement sous $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ étant absente, la réduction d' UO_{2+x} est encore plus faible, ce qui engendre un phénomène de dé-densification plus marqué. Les densités finales respectives correspondantes sont cohérentes avec l'ampleur de ce phénomène : respectivement $89,4 \pm 0,5 \text{ \% } d_{\text{th}}$ et $77,6 \pm 0,5 \text{ \% } d_{\text{th}}$.

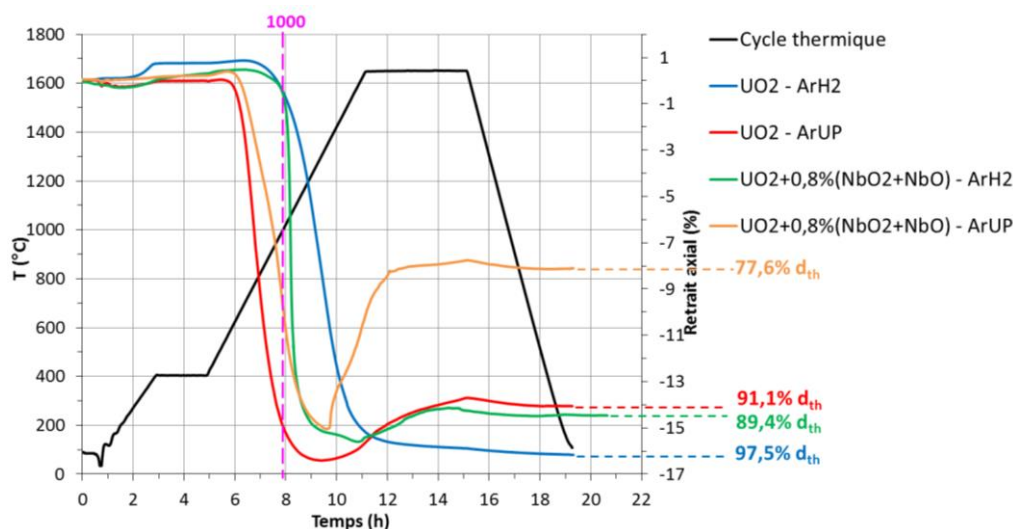


Figure 76 : Courbes dilatométriques représentant le frittage d'UO₂ non dopé et dopé avec le couple S1, sous Ar/5% H₂ ou Ar ultra pur

5.1.1.2.2 UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅+NbO₂) (lot S2)

La **Figure 77** décrit le comportement en densification des échantillons UO₂ non dopé et du lot S2 soit UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅ + NbO₂) sous les atmosphères Ar/5% H₂ et argon ultra pur. Les conclusions sur ces courbes sont similaires à celles de la **Figure 76** décrivant le comportement des pastilles dopées avec le premier couple S1 :

- Les pastilles dopées avec Nb₂O₅/NbO₂ présentent un comportement en densification différent des échantillons de référence UO₂. Les courbes des pastilles dopées sous les deux atmosphères se retrouvent entre les courbes des pastilles non dopées sous les deux atmosphères : la courbe du matériau dopé est déplacée vers des températures plus élevées lorsque l'atmosphère est oxydante et au contraire vers des températures plus faibles lorsque l'atmosphère est réductrice. Un effet du dopant niobium est ainsi observé.
- La température de début de densification d'UO₂ dopé sous argon ultra pur est plus basse (600°C) que celle d'UO₂ dopé sous Ar/5% H₂ (800°C). Ces températures sont les mêmes que celles d'UO₂ fritté sous les mêmes atmosphères.
- La vitesse de densification d'UO₂ dopé fritté sous Ar/5% H₂ est très élevée (pente presque verticale). Sous argon ultra pur, UO₂ dopé présente tout d'abord une vitesse de densification similaire à celle d'UO₂ sous Ar/5% H₂ puis, à partir d'environ 850 °C, la vitesse augmente jusqu'à suivre la vitesse de densification d'UO₂ sous argon ultra pur.
- Un rapprochement des courbes des deux échantillons UO₂ dopé est constaté dès 1000°C, température d'activation des couples rédox du niobium.
- La fin du frittage montre un comportement différent pour les deux échantillons dopés : celui fritté sous argon ultra pur dé-densifie fortement (expansion axiale d'environ 5,3 %) alors que celui dopé sous Ar/5% H₂ ne dé-densifie pas. Les densités finales sont respectivement de $81,0 \pm 0,5$ % d_{th} et de $95,6 \pm 0,2$ % d_{th}.

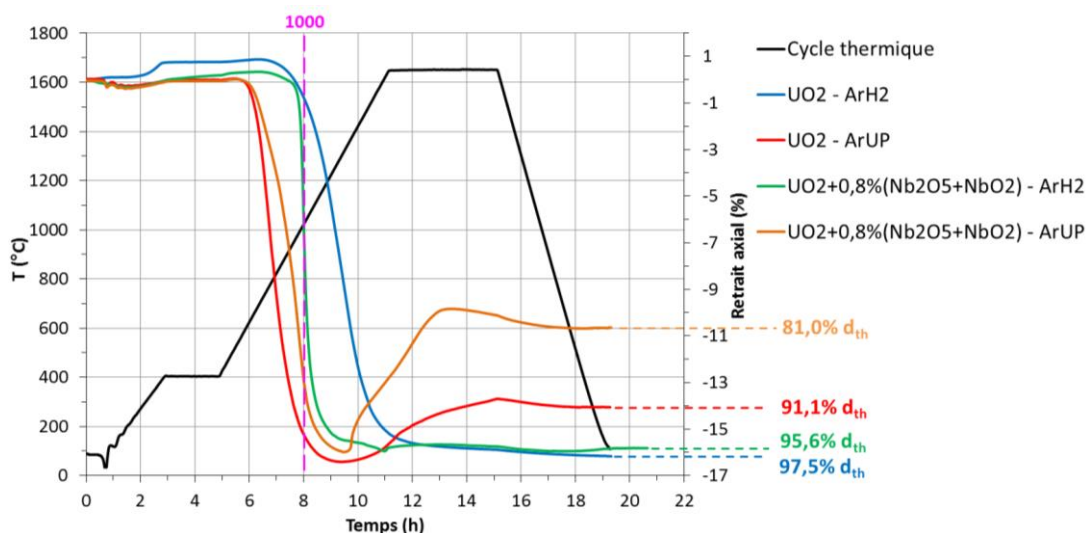


Figure 77 : Courbes dilatométriques représentant le frittage d'UO₂ non dopé et dopé avec le couple S2, sous Ar/5% H₂ ou Ar ultra pur

L'effet de la présence de niobium est révélé par une différence de comportement entre les pastilles dopées et les pastilles non dopées sous une même atmosphère. De plus, les phénomènes potentiellement imputés à l'action du tampon sont observés à partir de 1000°C, température d'activation admise dans la littérature pour les couples rédox étudiés [Sawbridge, 1981] et conforté par l'analyse thermogravimétrique du chapitre 4 (4.2.2). Nous restons cependant prudents quant à cette conclusion car la présence d'une phase liquide peut aussi contribuer aux phénomènes décrits.

5.1.2 Suivi de la conductivité électrique

Nous avons mesurés les conductivités électriques d'échantillons d'UO₂ contenant plusieurs teneurs en Nb₂O₅ (0,3 et 1 % m). Les caractéristiques de ces échantillons sont reportées au paragraphe 4.2.1. L'expérience menée ici consiste à soumettre le matériau à des perturbations oxydantes et/ou réductrices dans un four à P_{O₂} contrôlée (équipement ADELAÏDE) et d'enregistrer les variations de conductivité électrique qui en résultent.

La première étape de cette expérience consiste à se placer à la pression partielle d'oxygène souhaitée (P_{O₂} = 1,4.10⁻¹⁶ atm) à 1100°C pour former, en théorie, le couple rédox Nb₂O₅/NbO₂ (condition A). Une fois les échantillons stabilisés à 1100 °C, après 3 h, et donc que l'équilibre rédox Nb₂O₅/NbO₂ ait eu le temps de s'établir, un changement de la P_{O₂} de 10⁻¹⁶ à 10⁻¹⁴ atm est effectué (perturbation oxydante : condition B). Si le tampon agit (régulation interne de la P_{O₂}), la conductivité électrique ne devrait pas être modifiée en raison de la régulation interne de la P_{O₂} imposée par le couple rédox. La perturbation appliquée (A→B) est représentée sur le diagramme Nb – O (**Figure 78**).

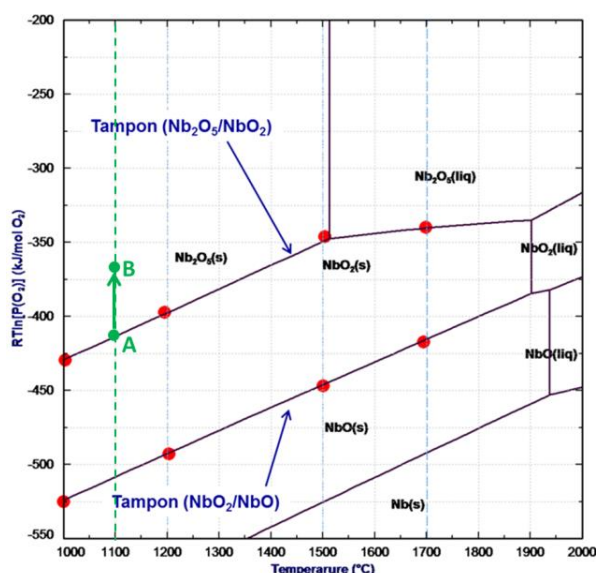


Figure 78 : Perturbation oxydante appliquée aux échantillons dopés et suivis par conductivité électrique

La perturbation se fait du point A ($1,4 \cdot 10^{-16}$ atm au niveau de l'échantillon) au point B ($1,4 \cdot 10^{-14}$ atm au niveau de l'échantillon).

La **Figure 79** reporte l'évolution de la conductivité électrique en fonction du temps des échantillons dopés. Les deux échantillons présentent un comportement différent vis-à-vis de la perturbation oxydante. L'échantillon dopé à 0,3 % m en Nb_2O_5 se comporte comme un échantillon UO_2 non dopé : sa conductivité augmente lorsque la P_{O_2} augmente [Ruello, 2005] (Cf. § 4.2.1). Au contraire, nous observons une diminution de la conductivité de l'échantillon dopé à 1 % m en Nb_2O_5 lorsque la P_{O_2} augmente ; son comportement est différent d'un échantillon de référence UO_2 non dopé.

De plus, nous remarquons que la variation de la conductivité électrique est beaucoup moins prononcée pour l'échantillon dopé à 1 % m que pour celui dopé à 0,3 % m. En une heure, elle passe de - 2,43 à - 2,38 S.cm⁻¹ (donc variation de 0,5 S.cm⁻¹) pour l'échantillon dopé à 0,3 % m alors qu'elle passe de - 2,16 à - 2,17 S.cm⁻¹ (donc variation de 0,01 S.cm⁻¹) pour l'échantillon dopé à 1 % m.

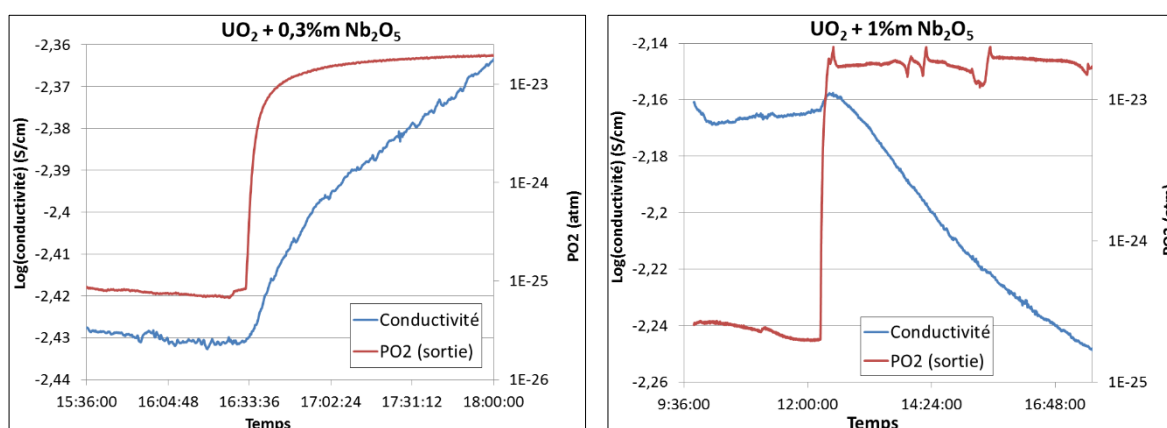


Figure 79 : Évolution de la conductivité d'échantillons UO_2 dopé 0,3 et 1% m en Nb_2O_5 en fonction du temps, à 1000°C, lors d'un changement de la P_{O_2} de $1,4 \cdot 10^{-16}$ à $1,4 \cdot 10^{-14}$ atm

Les pressions partielles données sur ces graphes sont mesurées à 650°C (température de la sonde) donc ne sont pas celles directement vues par l'échantillon. Les variations effectives de la pression partielle d'oxygène à la température de l'échantillon sont en fait proportionnelles à ces grandeurs.

De toute évidence, l'effet de la présence de niobium au-delà de son seuil de solubilité est très marqué. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure à ce stade vis-à-vis de l'effet tampon. En effet, son impact sur la concentration en défauts est plus complexe qu'un simple contrôle de l'activité de l'oxygène dans le solide. Plusieurs phénomènes se produisent simultanément : la cinétique de mise à l'équilibre thermodynamique de l'échantillon, le changement de P_{O_2} qui est susceptible de modifier la solubilité du niobium dans UO_2 et l'effet possible du tampon rédox. De plus, il est possible que ces mesures soient affectées par la présence de la phase liquide apparaissant à 810°C.

Des expériences complémentaires seraient alors nécessaires pour confirmer l'effet du tampon in-situ comme l'élargissement de la plage de P_{O_2} étudiée (par exemple de - 350 à - 450 kJ.mol⁻¹) pour s'assurer que le bon domaine de P_{O_2} est exploré. Un autre type d'expérience consisterait à faire des cycles d'oxydation/réduction autour de l'équilibre d'un couple rédox pour étudier la réversibilité du tampon. D'une manière générale, pour chaque nouvelle expérience, la connaissance de la microstructure exacte de l'échantillon avant et après traitement permettrait de s'assurer qu'aucun changement microstructural n'est apparu.

5.2 CARACTERISATION DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT

La maîtrise in-situ de la P_{O_2} par le niobium ne peut exister que si cet élément est présent sous deux degrés d'oxydation différents (les formes possibles sont +2, +4 ou +5). La phase précipitée du niobium étant responsable majoritairement de l'effet tampon, il est primordial de caractériser la composition de ces précipités pour chaque condition de traitement thermique étudié.

Comme cela a été décrit dans le chapitre 4, des traitements de frittage ont été réalisés sous Ar/5% H₂, selon le cycle thermique présenté sur la **Figure 58** et les échantillons ont subi ensuite des recuits sous Ar/5% H₂ pendant une heure à différentes températures : 1000, 1200, 1500 et 1700°C avant d'être analysés. Des échantillons non recuits ont également été caractérisés.

5.2.1 Composition chimique élémentaire des précipités

Des premières analyses ont été réalisées par MEB et par EDX afin de déterminer la composition élémentaire des précipités.

Les micrographies MEB et les analyses EDX de précipités présents au sein de la microstructure des échantillons UO_2 dopés avec 0,8 % massique des lots S1 ou S2 et recuits à 1000°C sont présentés **Figure 80**. Nous observons dans ces précipités trois niveaux de gris différents, qui correspondent à des compositions élémentaires différentes. Le gris le plus clair traduit la présence d'uranium dans le précipité. Les deux autres correspondent à des teneurs en niobium différentes, comme illustré par l'analyse EDX le long des lignes de composition A – B et C – D (**Figure 80** : variation du rapport Nb/O en fonction du niveau de gris). Sur la ligne A – B nous identifions bien UO_2 avant et après le précipité (gris le plus clair près des points A et B), avec au milieu deux autres zones correspondant au précipité. Les échantillons ayant subi le recuit à 1200°C présentent également des précipités du même

type. La présence de deux oxydes de niobium différents ou éventuellement d'un système plus complexe au sein de nos échantillons apparaît donc comme une hypothèse tout à fait vraisemblable.

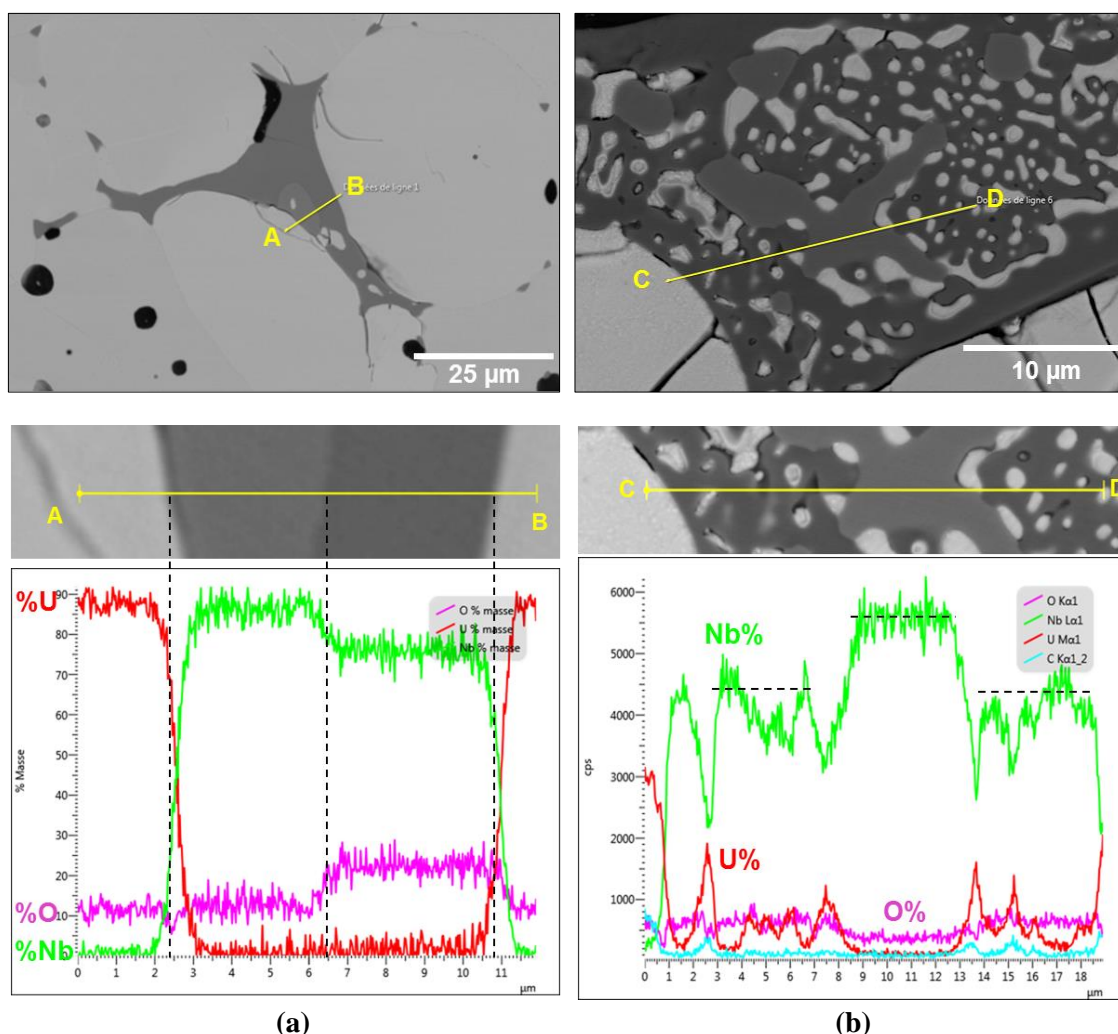


Figure 80 : Micrographies MEB et lignes de profil EDX de précipités observés dans des échantillons recuits à 1000°C : (a) d' $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ et (b) d' $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$

(Les teneurs sont exprimées en pourcentages massiques ou en coups)

Pour des pastilles UO_2 dopées avec 0,8 % massique des lots S1 et S2 et recuites à 1700°C, nous observons que les précipités (**Figure 81**) sont homogènes (présence d'un seul niveau de gris). Des lignes de compositions sont tracées au travers des précipités (lignes E – F et G – H sur la **Figure 81**) et aucune variation du rapport Nb/O n'est observée. Cela signifierait, pour ce recuit à 1700°C, qu'un seul oxyde de niobium est présent dans les précipités. Ces constatations sont les mêmes pour les échantillons recuits à 1500°C.

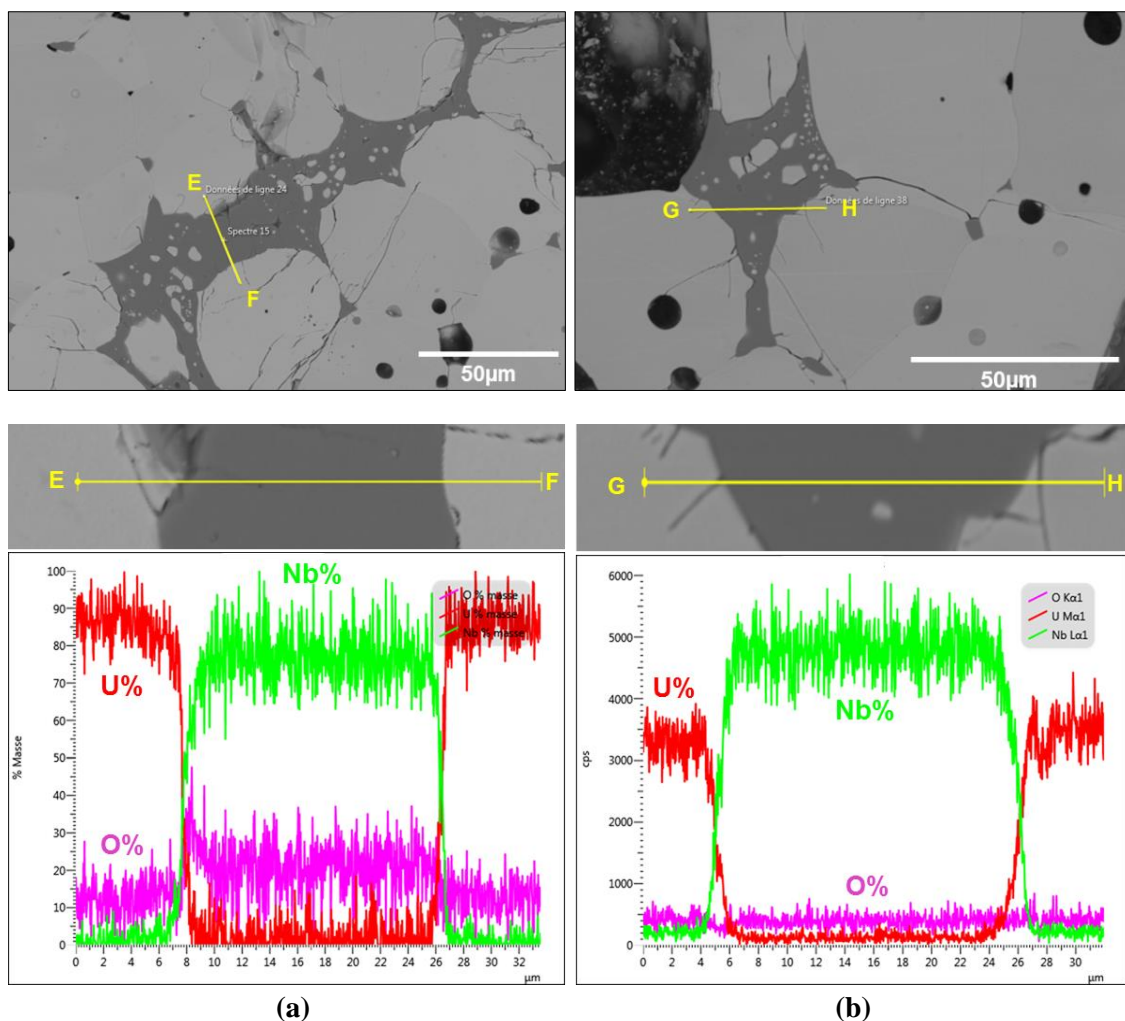


Figure 81 : Micrographies MEB et lignes de profil EDX de précipités observés dans des échantillons recuits à 1700°C : (a) d'UO₂ + 0,8 % m (NbO₂+NbO) et (b) d'UO₂ + 0,8 % m (Nb₂O₅+NbO₂)

(Les teneurs sont exprimées en pourcentage massique ou en coups)

L'analyse EDS des précipités d'oxyde de niobium présents dans la matrice montre que, pour un couple rédox donné, des compositions chimiques différentes sont mises en évidence selon la température de recuit. Cela nous conduit à définir deux groupes de recuits :

- Les recuits à "basse température" (1000 et 1200°C) où deux rapports Nb/O sont observés dans un même précipité. L'hypothèse de deux phases NbO_x présentes ou d'un système plus complexe est avancée.
- Les recuits à "haute température" (1500 et 1700°C) où un seul rapport Nb/O est observé dans un même précipité. Nous faisons alors l'hypothèse d'une seule phase NbO_x présente.

Pour déterminer la stœchiométrie exacte des précipités ainsi que la spéciation du niobium, des analyses complémentaires de type XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ont été réalisées.

5.2.2 Spéciation du niobium présent dans les précipités

Pour caractériser les espèces de niobium présentes, la technique utilisée est la Spectroscopie d'Absorption des rayons X. Cette dernière est basée sur l'effet photoélectrique (éjection d'un électron

de cœur d'un élément chimique donné). Cet électron va, selon son énergie, soit peupler un niveau vide (niveau de valence) soit interagir avec les cortèges électroniques des atomes voisins. Cette technique de caractérisation est décrite de manière exhaustive dans l'**Annexe 6 (4.1)**. Cette technique nécessite un flux de rayons X très intense à énergie variable et nécessite donc l'utilisation du rayonnement synchrotron. De plus, ceci permet d'avoir accès à des tailles micrométriques de faisceau de rayons X.

5.2.2.1 Méthodologie

La méthodologie adoptée est la suivante :

- Réalisation de cartographies en fluorescence X pour repérer les zones d'intérêt (zones les plus intenses en niobium) ;
- Analyse de ces zones d'intérêt par spectroscopie d'absorption des rayons X pour déterminer la forme chimique du niobium.

Fluorescence X

L'échantillon étudié en fluorescence X est soumis à un faisceau de rayons X. Si l'énergie du faisceau incident est supérieure à des énergies de seuil d'absorption (K, L, M...) des éléments présents dans l'échantillon, ces derniers sont excités et des photons de fluorescence caractéristiques sont émis. Le signal réémis est recueilli par le détecteur, réglé dans ce cas au seuil d'absorption du niobium. Les raies d'émission du niobium et de l'uranium sont sélectionnées et l'intensité est collectée pour chaque point d'analyse lors d'une cartographie.

Sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (*Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE*), l'énergie incidente du faisceau pour cette analyse se situe au-dessus du seuil, à 19 500 eV. Les raies d'émission qui ont été intégrées sont les suivantes : L_{β_2} de l'uranium (16 388 eV), K_{α_1} du niobium (16 615 eV), K_{α_2} du niobium (16 521 eV) et K_{β_1} du niobium (18 625 eV). La proximité des énergies (résolution du détecteur de 250 eV) des raies L_{β_2} de l'uranium et K_{α_2} du niobium entraîne une légère contribution de U dans le signal Nb. Nous avons alors collecté des cartographies en U, en Nb et des cartographies en Nb/U dans le but de détecter la zone la plus intense en niobium, tout le signal de l'uranium étant soustrait. Sur la ligne ID21 du synchrotron de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), l'énergie incidente du faisceau pour cette analyse se situe au-dessus du seuil, à 2 450 eV et la seule raie d'émission intégrée est K_{β_6} du niobium (2 169 eV), les raies de l'uranium n'étant pas assez hautes en énergie pour l'exciter. Nous avons donc enregistré uniquement les cartographies du niobium car nous sommes en dessous du seuil de l'uranium.

Un repérage préliminaire par MEB des précipités de chacun des échantillons a permis de faciliter les cartographies chimiques des zones d'intérêt.

X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Les analyses XANES permettent d'obtenir des informations sur la structure électronique de l'élément étudié ainsi que sa symétrie locale. Cette méthode est notamment utilisée pour déterminer le degré d'oxydation de l'élément (identification de l'état chimique du niobium dans les précipités). Comme pour tous les éléments chimiques, l'analyse du niobium peut être réalisée à différents seuils. Les analyses XANES ont donc été effectuées sur deux lignes de lumière différentes : MARS et ID21,

détaillées ci-dessous. La ligne ID21 a été choisie pour sa petite taille de faisceau (plusieurs analyses dans un même précipité) et celle de MARS pour sa forte énergie (analyses EXAFS possibles). Les spectres XANES obtenus sur les deux lignes ont été collectés en fluorescence, la raie étant la même que celle pour la fluorescence X. Dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit, plusieurs spectres d'absorption ont été collectés et moyennés pour chaque pointé. Plusieurs précipités par échantillon ont également été analysés.

Ligne MARS du Synchrotron SOLEIL

Les analyses ont été réalisées au **seuil K du niobium** (18 986 eV). La taille du faisceau d'interaction est égale à 12x13 μm^2 . Compte-tenu de la taille (de 20 à 100 μm) et de la forme des précipités, seul un pointé par précipité a été effectué. Donc seule la forme chimique globale du niobium dans le précipité sera obtenue. La profondeur d'interaction étant d'environ 10 μm , il est donc possible d'avoir également une contribution du niobium en solution dans la matrice dans le signal des précipités.

Ligne ID21 du Synchrotron ESRF

Les analyses ont été réalisées au **seuil L₃ du niobium** (2 371 eV). La taille du faisceau d'interaction est égale à 1x1 μm^2 donc largement inférieure à celle des précipités. Plusieurs zones ont alors été analysées par précipité, afin de déterminer l'homogénéité de la forme chimique du niobium dans un précipité. La profondeur d'interaction étant comprise entre 0,3 et 1 μm , seule la surface de l'échantillon est analysée ; la matrice n'intervient donc vraisemblablement pas, ou de manière négligeable, dans le signal obtenu.

Traitement des résultats

Les résultats XANES nécessitent un traitement des spectres avant leur exploitation, détaillé dans l'**Annexe 6 (4.1.4)**. La première étape correspond à la normalisation des spectres collectés. Le niobium métallique est utilisé pour calibrer le monochromateur en énergie. Afin d'obtenir les contributions des différentes formes chimiques du Nb, les spectres expérimentaux sont reproduits par combinaison linéaire des spectres collectés sur les composés de références (Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅). Les affinements ont été réalisés entre -20 et + 30 eV autour de la position du seuil d'absorption. La composition molaire du précipité étudié est alors donnée et par choix nous mettrons à chaque fois toutes les phases.

5.2.2.2 Composés de références

Des spectres XANES ont été collectés sur les quatre formes stables du niobium : Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅. Les spectres mesurés sur ID21 (seuil L₃) et sur MARS (seuil K) sont présentés sur la **Figure 82**. Les spectres des références au seuil L₃ du niobium ont été collectés en fluorescence. A cette énergie, toutes les références n'ont pas la même intensité car la réabsorption n'est pas corrigée en fluorescence (Cf. **Annexe 6**). Les spectres au seuil K du niobium ont été collectés en transmission sur la ligne BM20B de l'ESRF.

Les énergies de seuil E₀ de ces composés de référence sont reportées dans le **Tableau 14**. Elles correspondent à l'énergie de la première dérivée du spectre d'absorption. Un seuil K permet de sonder les orbitales 5p (transition d'un électron d'une couche 1s vers une couche 5p) [Froideval, 2008]. Un

seuil L_3 permet lui de sonder les orbitales 4d ou 5s (transition d'un électron d'une couche 2p vers une couche 4d ou 5s). Nous pouvons remarquer que l'augmentation du degré d'oxydation du niobium se traduit par un décalage des énergies de seuil vers les énergies plus élevées. Par exemple, pour une oxydation de Nb^{2+} à Nb^{5+} , un décalage de $+ 9,9 \pm 0,5$ eV est observé au seuil K et seulement de $+ 2,3 \pm 0,2$ eV au seuil L_3 . Ces décalages en énergies de E_0 sont suffisants pour identifier la spéciation du niobium présent dans les précipités. De plus, la forme de la raie blanche et les résonances des différents spectres de référence sont différentes.

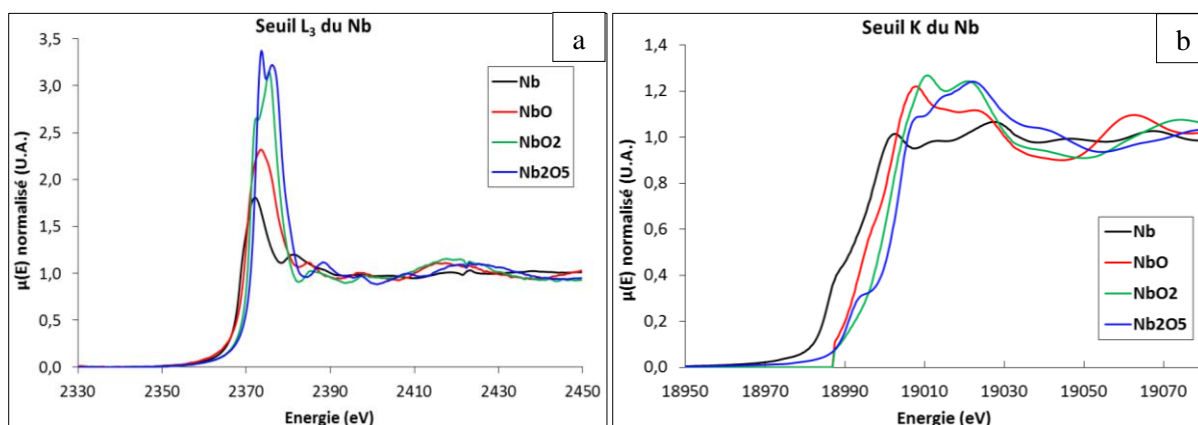


Figure 82 : Spectres XANES des composés de référence (Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅) (a) au seuil L_3 du Nb et (b) au seuil K du Nb

D'une manière générale, les raies blanches sont différentes selon la symétrie du composé car l'apparition de niveaux localisés est liée à la symétrie (apparition de pré-pics par exemple).

Tableau 14 : Energies de seuil d'absorption E_0 des composés de références collectés aux seuils L_3 et K du niobium

Seuil L_3 du Nb		Seuil K du Nb	
Composé	$E_0 (\pm 0,2 \text{ eV})$	Composé	$E_0 (\pm 0,5 \text{ eV})$
Nb (0)	2 368,6	Nb (0)	18 986,0
NbO (+2)	2 370,1	NbO (+2)	18 994,1
NbO ₂ (+4)	2 371,2	NbO ₂ (+4)	19 001,7
Nb ₂ O ₅ (+5)	2 372,4	Nb ₂ O ₅ (+5)	19 004,0

5.2.2.3 Spéciation du niobium dans les précipités

Nous présentons, dans cette partie, l'étude de plusieurs échantillons ayant subi des conditions de recuit différentes afin de mettre en évidence une évolution potentielle de la spéciation du niobium selon la température de recuit. Les échantillons correspondent au lot S1 ($UO_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$) et les conditions de recuit ont été choisies en fonction des conclusions des analyses MEB précédentes : un échantillon recuit à basse température (1000°C), un échantillon recuit à haute température (1700°C) et un échantillon fritté mais non recuit. Nous verrons par la suite (Cf. § 5.2.2.3.4) que ces conclusions peuvent être généralisées au lot S2.

5.2.2.3.1 Echantillon 1 : $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, sans recuit

Les expériences réalisées sur la ligne MARS permettent de déterminer la composition globale du précipité. Deux zones riches en niobium ont été identifiées dans l'échantillon $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ non recuit. La **Figure 83** présente la cartographie en fluorescence X collectée sur l'une des zones (zone 3). Les trois cartographies correspondent aux analyses en U, en Nb et au rapport Nb/U ; elles sont toutes normalisées par l'intensité incidente I_0 . La croix noire représente la position du faisceau lors de la collecte XANES.

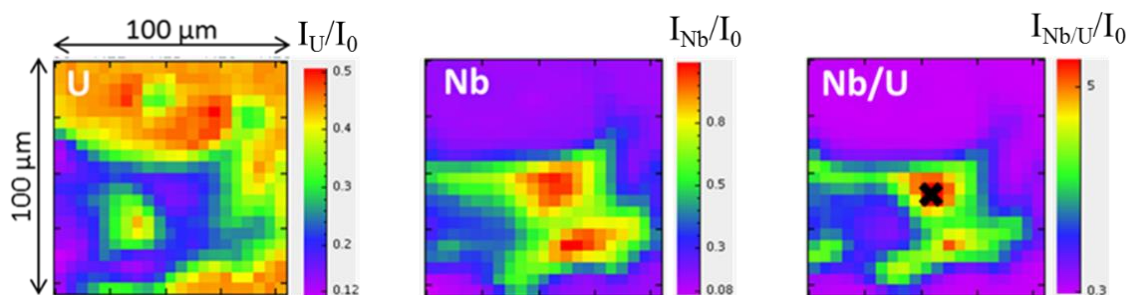


Figure 83 : Cartographies en fluorescence X (en U, Nb et Nb/U) de la zone 3, correspondant à un précipité de niobium, de l'échantillon S1SR soit $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, après frittage
Temps d'intégration = 2 secondes par point

Les spectres XANES des trois zones étant similaires, seules deux zones (2 et 3) de l'échantillon sont reportés dans la **Figure 84**. Les deux spectres présentent les mêmes caractéristiques (forme de la raie blanche et résonances). Les formes chimiques du niobium sont donc très proches dans les trois zones. La résonance présente à $19\,070 \pm 0,5 \text{ eV}$ est observée dans le spectre de NbO_2 ; cependant les deux pics de la raie blanche ne présentent pas la même intensité que celle de NbO_2 . Cela signifie que ces précipités ne sont pas composés de NbO_2 pur. Les résultats des affinements par combinaison linéaire de ces deux zones sont reportés dans le **Tableau 15**. Les deux précipités sont composés des mêmes espèces mais avec des proportions différentes : la zone 2 présente une proportion quasi équimolaire de NbO_2 et de NbO (45/43 %) alors que la zone 3 présente une plus forte teneur en NbO_2 (67%) qu'en NbO (27%). La présence de niobium métallique avec des teneurs de 12 et 7 % est également décelée. Ce résultat, qui n'était pas attendu, sera discuté au paragraphe 5.2.2.5.

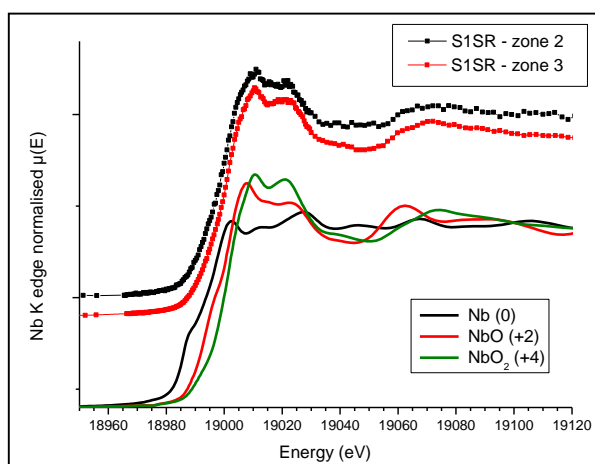


Figure 84 : Spectres XANES collectés sur deux précipités de niobium de l'échantillon S1SR soit $\text{UO}_2 + 0,8 \% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, après frittage, avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO_2)

Tableau 15 : Composition molaire des précipités de niobium de l'échantillon S1SR soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), après frittage (incertitudes : $\pm 0,03$)

	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Facteur R
Zone 2	0,12	0,43	0,45	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Zone 3	0,07	0,27	0,67	-	$4,0 \cdot 10^{-4}$

5.2.2.3.2 Echantillon 2 : $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1000°C

L'échantillon d' UO_2 dopé à 0,8 % massique du couple S1 ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$) a été recuit à 1000°C . D'après les premières analyses réalisées au MEB, les précipités observés présentent deux zones avec des rapports Nb/O différents (Cf. § 5.2.1). Nous pouvons donc nous attendre à observer cette hétérogénéité dans les spectres XANES. La caractérisation globale des précipités (ligne MARS) est présentée dans un premier temps puis elle est complétée par une étude plus fine réalisée sur la ligne ID21.

Caractérisation globale des précipités (ligne MARS)

Trois zones ont été caractérisées correspondant à trois précipités : un seul pointé par précipité est réalisé. La zone 3 est reportée sur la **Figure 85**. L'analyse est réalisée à la position représentée par la croix noire sur la **Figure 85**.

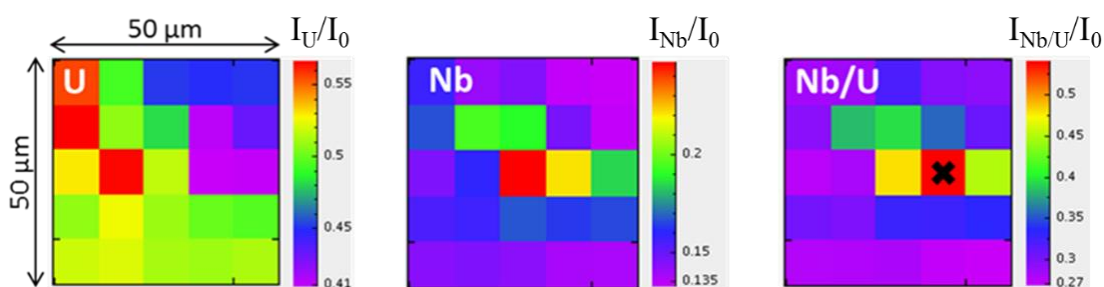


Figure 85 : Cartographies en fluorescence X (en U, Nb et Nb/U) de la zone 3 correspondant à un précipité de niobium de l'échantillon S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1000°C
Temps d'intégration = 2 secondes par point

Les spectres XANES collectés sur deux zones (1 et 3) sont reportés sur la **Figure 86**. Ils présentent les mêmes caractéristiques (position et forme de la raie blanche). Le seuil d'absorption E_0 des deux zones (E_0 (zone 1) = $19\,001,1 \pm 0,5$ eV et E_0 (zone 3) = $19\,001,6 \pm 0,5$ eV) se situe entre ceux de NbO et de NbO₂, ce qui indique vraisemblablement une valence mixte Nb(+4)/Nb(+2) avec une prédominance du degré d'oxydation +4 (en raison des positions très proches par rapport à ce dernier ($0,6$ ou $0,1 \pm 0,5$ eV)). La raie blanche présente les mêmes caractéristiques que NbO₂ (dédoublage du pic) ainsi que la même résonance à environ $19\,075,0 \pm 0,5$ eV, les spectres expérimentaux présentent donc toutes les caractéristiques de l'oxyde NbO₂. Les fractions molaires des différentes espèces du niobium sont reportées dans le **Tableau 16**. Les précipités semblent composés principalement de NbO₂ (62 à 64 %), puis de NbO (19 à 23 %) et de niobium métallique (14 à 19 %). Là non plus, la présence de niobium métallique n'était pas attendue et ce résultat sera discuté au paragraphe 5.2.2.5.

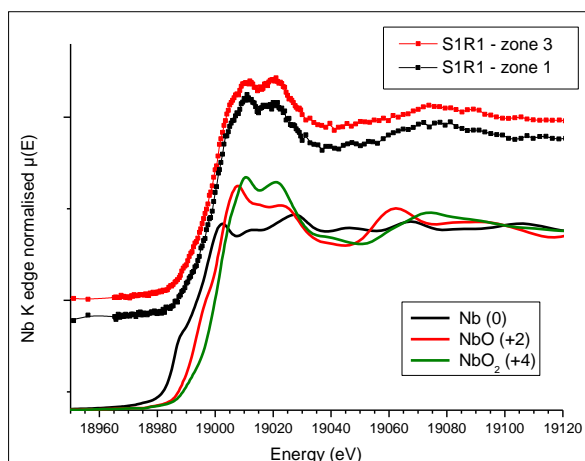


Figure 86 : Spectres XANES collectés sur deux précipités de niobium de l'échantillon S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1000°C , avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO_2)

Tableau 16 : Composition molaire des précipités de niobium de l'échantillon S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1000°C (incertitudes : $\pm 0,03$)

	Nb	NbO	NbO_2	Nb_2O_5	Facteur R
Zone 1	0,14	0,23	0,64	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Zone 3	0,19	0,19	0,62	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Caractérisation fine des précipités (ligne ID21)

Des analyses à différentes positions dans un même précipité ont été réalisées. Le précipité analysé (**Figure 87**) présente deux teneurs Nb/O différentes d'après les analyses EDX (échantillon recuit à "basse" température (Cf. § 5.2.1)). Trois pointés sont effectués : le point 1 correspond à la plus faible teneur en Nb (gris foncé) et les points 2 et 3 à la teneur la plus élevée (gris plus clair).

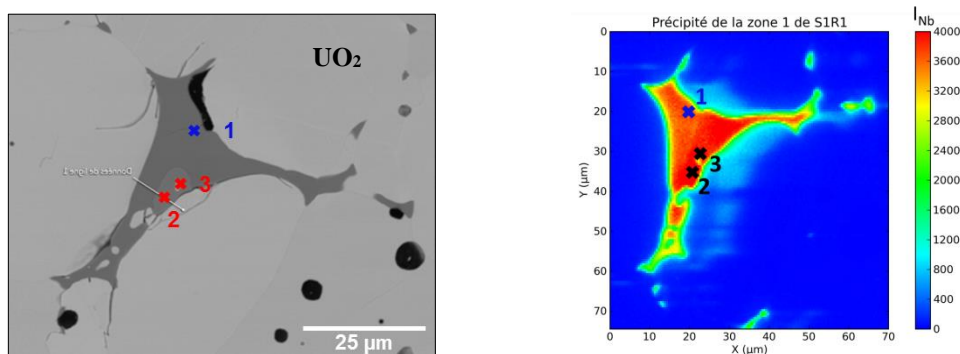


Figure 87 : Micrographie MEB et cartographie en fluorescence X d'un précipité de l'échantillon S1R1 (zone 1), soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1000°C

Temps d'intégration = 2 secondes par point

Les positions analysées (1, 2 et 3) sont représentées par des croix.

Les spectres collectés sur les positions 2 et 3 étant identiques, cela montre que pour un même rapport Nb/O, la forme chimique est la même. Seuls les spectres XANES des positions 1 et 2 sont donc reportés sur la **Figure 88**. Le seuil d'absorption du point 1 est égal à $2\,370,9 \pm 0,2 \text{ eV}$ et se situe entre celui de NbO_2 ($2\,371,2 \pm 0,2 \text{ eV}$) et celui de NbO ($2\,370,1 \pm 0,2 \text{ eV}$) ; une valence mixte Nb(+2)/Nb(+4) est vraisemblablement présente. Son spectre d'absorption suit les résonances du

spectre de référence NbO_2 (situées respectivement à $2\,385$, $2\,400$ et $2\,420 \pm 0,2$ eV) mais les rapports d'intensité des deux pics observés dans la raie blanche du NbO_2 ne sont pas reproduits dans le spectre expérimental. Il semble donc que nous ne soyons pas en présence de NbO_2 pur. Les fractions molaires du point 1, reportées dans le **Tableau 17**, indiquent en effet la présence dans le précipité de 40 % de NbO_2 , 49 % de NbO et 11 % de Nb métallique. La position du seuil d'absorption du point 2 est de $2\,369,9 \pm 0,2$ eV et donc légèrement inférieure à celle de NbO ($2\,370,1 \pm 0,2$ eV). Ce léger décalage du seuil d'absorption indique une valence mixte $\text{Nb}(0)/\text{Nb}(+2)$ avec une forte dominance de $\text{Nb}(+2)$. De plus, le spectre d'absorption présente les mêmes résonances (situées respectivement à $2\,382$, $2\,398$ et $2\,417 \pm 0,2$ eV) que celui de NbO (spectre rouge) (**Figure 88**). Les fractions molaires de cette position, reportées dans le **Tableau 17**, montrent que le point 2 est composé de 72 % de NbO et de 28 % de Nb métallique. Le point 3 présente une composition similaire : 78 % de NbO et 22 % de Nb métallique. De la même manière que sur la ligne MARS, la présence inattendue de niobium métallique est observée.

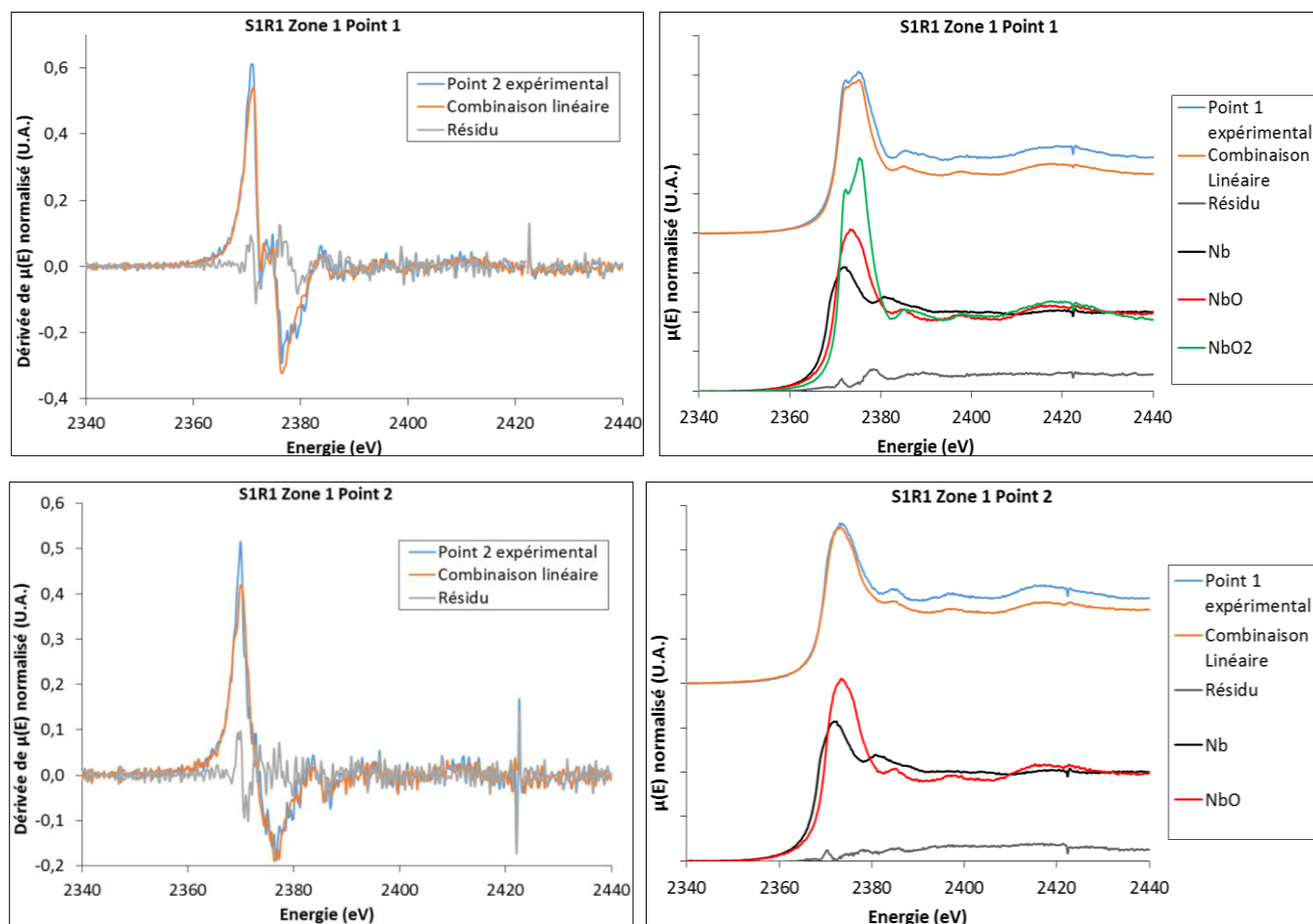


Figure 88 : Spectres XANES et dérivées premières collectés sur deux zones du précipité de niobium de l'échantillon S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1000°C , avec les spectres de référence (composés Nb , NbO et NbO_2)

Tableau 17 : Composition molaire du précipité de la zone 1 de l'échantillon S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1000°C (incertitudes : $\pm 0,03$)

	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Facteur R
Point 1	0,11	0,49	0,40	-	0,049
Point 2	0,28	0,72	-	-	0,061
Point 3	0,22	0,78	-	-	0,089

Grâce à l'ensemble des analyses menées, nous pouvons dire que l'échantillon $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1000°C , possède des précipités composés de trois espèces : NbO_2 , NbO et Nb. Cependant, ces précipités ne sont pas homogènes : certaines zones présentent un pourcentage quasi équimolaire en NbO_2 et NbO tandis que d'autres sont composées majoritairement de NbO.

5.2.2.3.3 Echantillon 3 : $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1700°C

Les analyses EDX décrites au paragraphe 5.2.1 laissent supposer que les précipités présents dans les échantillons recuits à "haute température" (1500 ou 1700°C) ne présentent qu'un seul rapport Nb/O. Nous avons donc vérifié ce point par une analyse XANES sur l'échantillon du lot S1 ($\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$)) recuit à 1700°C . Quatre zones, les plus intenses en niobium, d'un même précipité (**Figure 89**) et présentant une teneur en Nb identique ont été analysées.

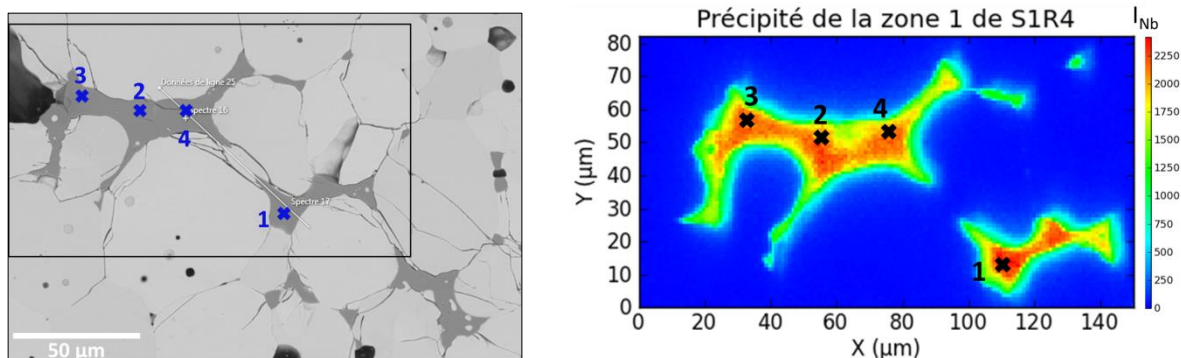


Figure 89 : Micrographie MEB et cartographie en fluorescence X d'un précipité de l'échantillon S1R1 (zone 1), soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{NbO}_2 + \text{NbO}$), recuit à 1700°C

Temps d'intégration = 2 s par point

Les 4 positions analysées sont représentées par des croix.

Les quatre spectres expérimentaux collectés (correspondants aux points 1 à 4 sur la **Figure 90**) sont identiques. Ils ont donc tous la même forme chimique et le même rapport Nb/O. Leurs seuils d'absorption sont proches et situés entre ceux de NbO_2 et NbO, ce qui traduit la très probable présence d'une valence mixte Nb(+2)/Nb(+4). Leurs spectres d'absorption (**Figure 90** et **Figure 91**) suivent les mêmes résonances que NbO_2 (situées à $2\,385$, $2\,400$ et $2\,420 \pm 0,2$ eV). Cependant, la raie blanche des points expérimentaux ne présente pas les mêmes rapports d'intensité des deux pics que celle de NbO_2 . La contribution d'une ou plusieurs autres espèces est alors à envisager. Les fractions molaires des quatre points, reportées dans le **Tableau 18**, indiquent une composition quasi équimolaire entre NbO_2 et NbO et la présence de niobium métallique (entre 10 et 22 %).

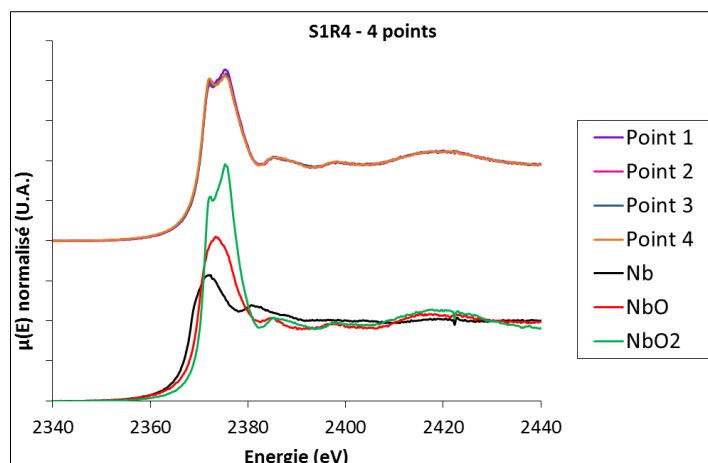


Figure 90 : Comparaison des quatre spectres XANES collectés sur le précipité de la zone 1 de l'échantillon S1R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1700°C , avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO₂)

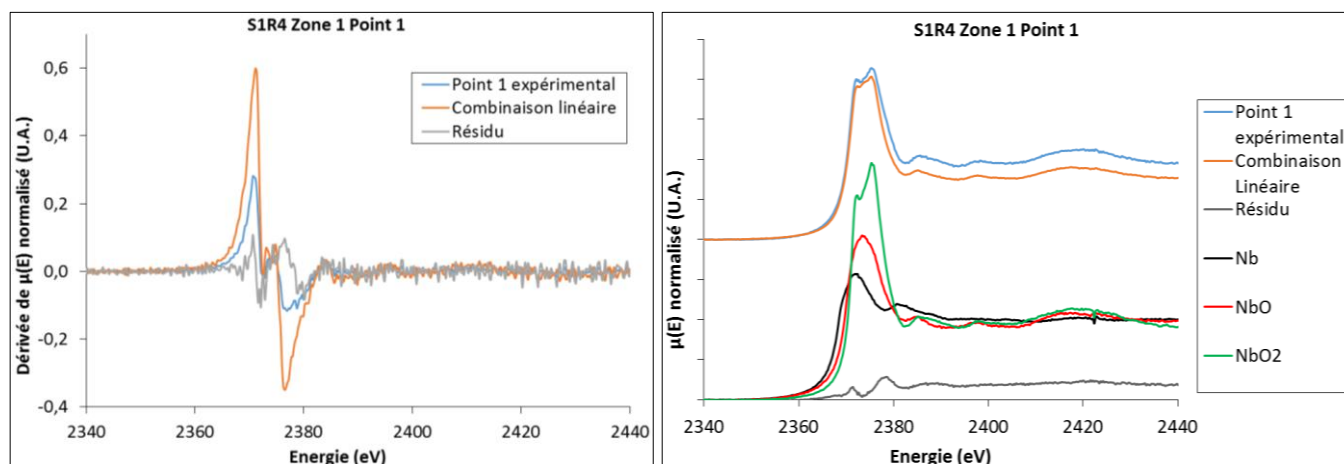


Figure 91 : Spectres XANES et dérivées premières collectés sur le précipité de la zone 1 de l'échantillon S1R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1700°C , avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO₂)

Tableau 18 : Composition molaire du précipité de la zone 1 de l'échantillon S1R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (NbO}_2 + \text{NbO)}$, recuit à 1700°C (incertitudes : $\pm 0,03$)

	$E_0 (\pm 0,2 \text{ eV})$	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Facteur R
Point 1	2370,9	0,13	0,40	0,47	-	0,044
Point 2	2370,8	0,10	0,47	0,43	-	0,045
Point 3	2370,9	0,14	0,41	0,45	-	0,045
Point 4	2370,9	0,22	0,34	0,44	-	0,053

L'analyse des autres précipités de ce même échantillon donne des résultats similaires : cet échantillon recuit à 1700°C , présente des précipités homogènes composés de trois espèces : NbO₂, NbO et Nb, avec une proportion quasi équimolaire entre NbO₂ et NbO.

5.2.2.3.4 Synthèse des résultats

L'ensemble des résultats des analyses XANES réalisées auprès des synchrotrons SOLEIL et ESRF est reporté en **Annexe 13** et **Annexe 14**. Ils regroupent la totalité des caractérisations effectuées en fonction du couple rédox introduit et de la température de recuit.

Les principaux résultats obtenus sur les lignes MARS et ID21 sont les suivants :

- Quels que soient le couple rédox de départ et la température de recuit, la présence de niobium métallique est détectée dans les précipités.
- Quelle que soit la température de recuit des échantillons du lot S2 ($\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$), la phase Nb_2O_5 est absente.
- Quelle que soit la température de recuit, les précipités des échantillons du lot S2 présentent les mêmes compositions que celles des précipités des échantillons du lot S1. Concernant les espèces oxydées du niobium (Nb_2O_5 , NbO_2 et NbO), les précipités sont composés de NbO_2 et NbO et une homogénéisation des précipités apparaît pour les recuits à "haute" température (1500 et 1700°C) :
 - o Les recuits à 1000 et 1200°C présentent des précipités hétérogènes avec des zones présentant des proportions variables entre les phases NbO_2 et NbO ;
 - o Les recuits à 1500 et 1700°C présentent en revanche des précipités avec une composition homogène, en majorité avec une proportion plus élevée de NbO_2 par rapport à NbO .

5.2.2.4 Spéciation du niobium aux joints de grain

Une caractérisation de la ou des phases NbO_x présentes dans les précipités mouillant les grains (précipités fins prenant la forme des joints de grains) a été réalisée afin d'en déterminer la composition. Ces caractérisations ont été réalisées sur les échantillons du lot S2 de composition $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$.

Un échantillon recuit à basse température (1000 °C) est tout d'abord présenté. La cartographie en fluorescence X (**Figure 92**) met bien en valeur le mouillage des grains par la phase contenant du niobium. Les quatre points identifiés par des croix bleues représentent les positions pour les analyses d'absorption. La **Figure 93** met en évidence la similitude des quatre spectres XANES collectés dans les différentes zones du précipité. Ils présentent en effet les mêmes résonances. Seule l'intensité des raies blanches est différente, probablement du fait d'un problème de réabsorption. Ces spectres ainsi que la combinaison linéaire obtenue sur la position 3 (**Figure 94**) montrent des résonances identiques à celles du spectre de référence NbO_2 . De plus, leurs seuils d'absorption E_0 , reportés dans le **Tableau 19**, sont très proches et légèrement inférieurs à celui de NbO_2 (0,1 à $0,4 \pm 0,2$ eV en dessous), ce qui montre que l'espèce présente aux joints de grains n'est vraisemblablement pas du NbO_2 pur. Il y a probablement la présence d'une valence mixte $\text{Nb}(+2)/\text{Nb}(+4)$, avec une prédominance de $\text{Nb}(+4)$. Les compositions molaires associées à chaque position, reportées dans le **Tableau 19**, montrent une prédominance de la phase NbO_2 , excepté pour le point 1 dont la composition est quasi équimolaire en NbO_2 et NbO . Le niobium métallique est également présent mais en plus faibles quantités (6 à 12 %) que dans les précipités étudiés précédemment (10 à 28 %).

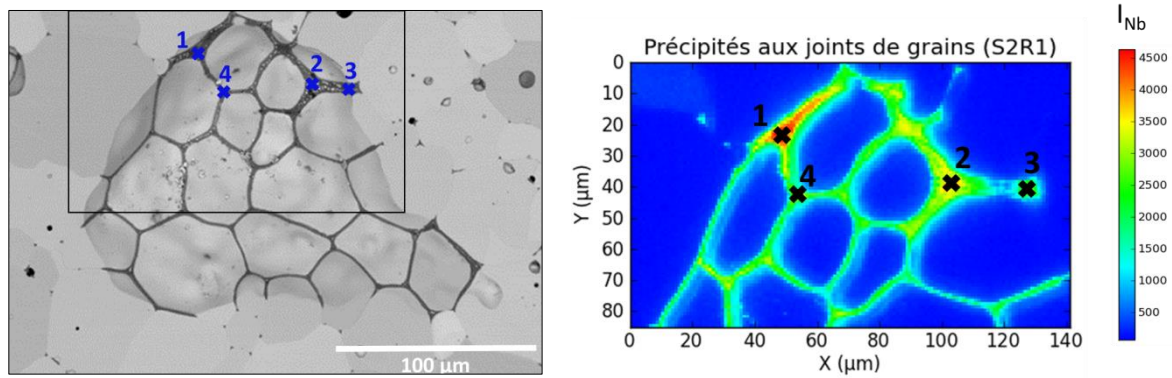


Figure 92 : Micrographie MEB et cartographie en fluorescence X d'un précipité de l'échantillon S2R1, soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$, recuit à 1000°C
Temps d'intégration = 2 secondes par point
Les 4 positions analysées sont représentées par des croix.

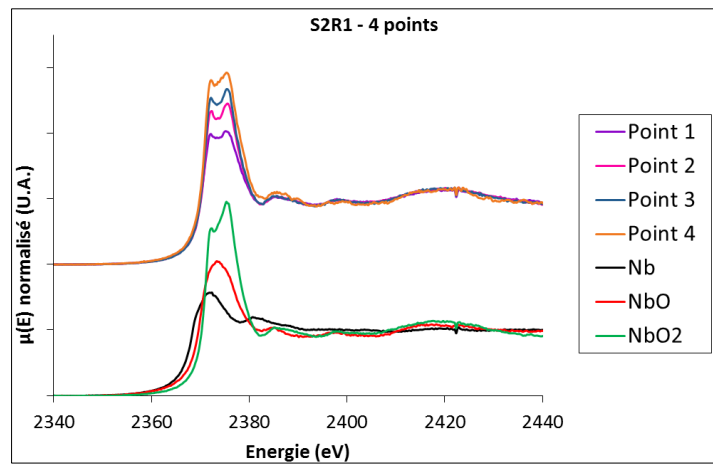


Figure 93 : Comparaison des quatre spectres XANES collectés sur les joints de grains de l'échantillon S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$, recuit à 1000°C , avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO₂)

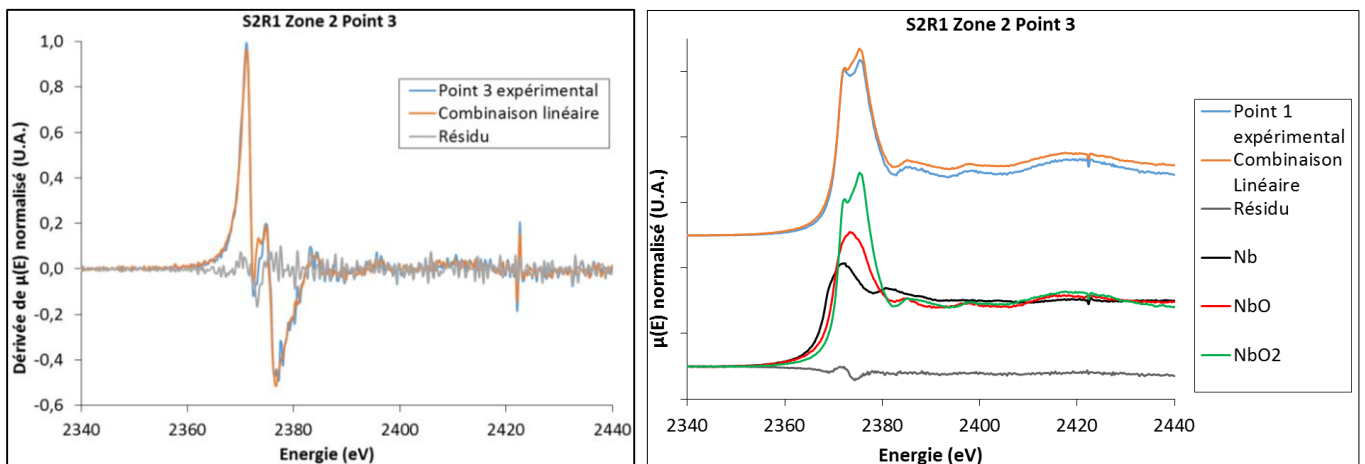
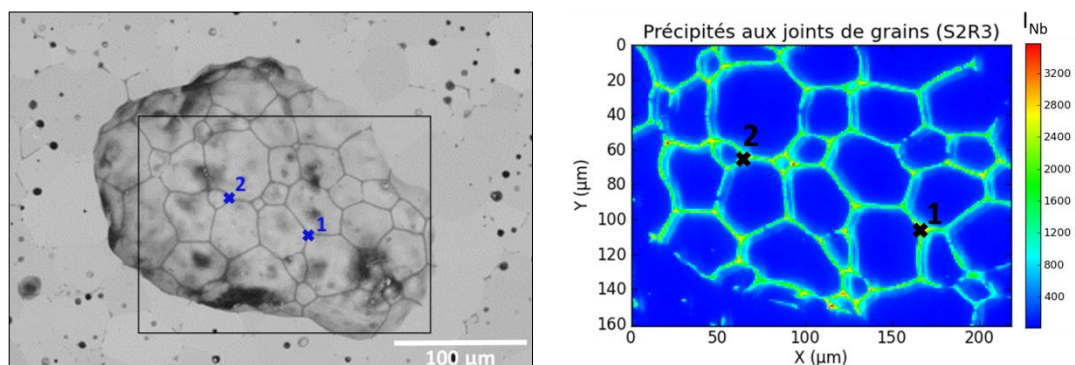


Figure 94 : Spectres XANES et dérivées collectées sur deux zones du précipité de niobium de l'échantillon S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8 \text{ \% m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$, recuit à 1000°C , avec les spectres de référence (composés Nb, NbO et NbO₂)

Tableau 19 : Composition molaire du précipité de la zone 2 de l'échantillon S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$), recuit à 1000°C (incertitudes : $\pm 0,03$)

	E_0 ($\pm 0,2$ eV)	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Facteur R
Point 1	2370,8	0,12	0,43	0,45	-	0,047
Point 2	2371,1	0,11	0,13	0,76	-	0,032
Point 3	2371,1	0,06	0,20	0,74	-	0,027
Point 4	2370,9	0,06	0,28	0,66	-	0,032

Afin de vérifier si la composition des précipités aux joints de grains est la même pour un échantillon recuit à température élevée, nous avons analysé l'échantillon du lot S2 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$) recuit à 1500°C . Un précipité du même type (précipités fins prenant le forme des joints de grains) est observé (**Figure 95**). Les positions analysées (1 et 2) sont représentées par des croix bleues sur la micrographie MEB. Le **Tableau 20** récapitule les seuils d'absorption et les compositions molaires des deux zones analysées en absorption. Ils sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon précédent, recuit à basse température. La composition est soit quasi équimolaire entre NbO_2 et NbO (point 1) soit composée majoritairement de NbO_2 (point 2), toujours en présence de niobium métallique.

**Figure 95 : Micrographie MEB et cartographie en fluorescence X d'un précipité de l'échantillon S2R3, soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$), recuit à 1500°C**

Temps d'intégration = 2 secondes par point

Les positions analysées (1 et 2) sont représentées par des croix.

Tableau 20 : Composition molaire du précipité de la zone 2 de l'échantillon S2R3 soit $\text{UO}_2 + 0,8$ % m ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$), recuit à 1500°C (incertitudes : $\pm 0,03$)

	E_0 ($\pm 0,2$ eV)	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	Facteur R
Point 1	2371,0	-	0,45	0,55	-	0,051
Point 2	2370,9	0,13	0,22	0,65	-	0,064

La composition des précipités de niobium mouillant les grains est donc la même quelle que soit la température de recuit. De plus, nous pouvons constater l'absence de la phase Nb_2O_5 présente initialement dans le combustible dopé.

5.2.2.5 Discussion

Les analyses précédentes nous permettent de confirmer la présence de trois espèces de niobium dans les précipités identifiés au sein de la matrice UO_2 : le niobium métallique et les deux oxydes de

niobium NbO et NbO₂. La présence systématique du niobium métallique, quels que soient le couple de départ et la température de recuit, n'est pas souhaitée. De plus, l'absence du composé Nb₂O₅ pour les échantillons dopés (Nb₂O₅/NbO₂) avant et après recuit soulève la question de la réduction des oxydes de niobium dès l'étape de frittage. Cela est effectivement confirmé par la présence de niobium métallique dans les échantillons n'ayant pas été recuits. L'atmosphère de frittage (et de recuit) utilisée, Ar/5% H₂, s'avère donc trop réductrice pour préserver la nature et la composition initiale du tampon rédox introduit dans la pastille (d'où la réduction du couple Nb₂O₅/NbO₂ en NbO₂/NbO). C'est pour éviter ce risque potentiel que des essais avaient été menés sous argon ultra pur (Cf. § 3.3.4.2.2) au lieu de l'atmosphère Ar/5% H₂ ; mais ceux-ci se sont révélés insatisfaisants vis-à-vis notamment de l'intégrité du matériau et de la densité frittée. Ces résultats démontrent qu'une atmosphère de frittage intermédiaire, compatible avec un matériau final de densité élevée et préservant les formes rédox du tampon introduit, devra être recherchée pour parvenir à synthétiser un matériau satisfaisant aux spécifications physiques et chimiques d'un combustible nucléaire (Cf. § 2.1.3).

Sur le diagramme de la **Figure 96** sont reportées les conditions de frittage explorées dans le cadre de ce travail (carrés roses). Nous observons que la condition la plus oxydante (Ar UP) se situe dans le domaine de stabilité de Nb₂O_{5(s)}. Pour les conditions les plus réductrices explorées (Ar/ 5% H₂), nous avons pu déterminer expérimentalement une valeur de P_{O₂} à partir de mesures en amont et en aval du four dans le cas des mesures de conductivité électrique. Cette valeur correspondrait par calcul à 140 ppm d'eau résiduelle dans le four, à comparer avec la valeur de 200 ppm de H₂O résiduelle obtenue par Bourgeois, dans les mêmes conditions lors de sa thèse [Bourgeois, 1992]. Ces conditions sont représentées sur la **Figure 96** par le trait vert et se situent dans le domaine de stabilité du niobium métallique, ce qui est cohérent avec la réduction de Nb₂O₅/NbO₂ en NbO₂/NbO et avec la réduction partielle du dopant en Nb(s) pour les lots S1 et S2, l'équilibre n'étant évidemment pas atteint.

L'objectif est d'obtenir des matériaux qui présentent des propriétés physiques conformes aux spécifications, tout en conservant au sein du matériau les deux formes oxydo-réductrices du dopant. A l'examen de la **Figure 96**, nous pouvons proposer d'optimiser les conditions de frittage en explorant les conditions intermédiaires entre ces deux conditions limites (argon ultra pur et Ar/5% H₂), et notamment la condition H₂O/H₂ = 1,15 % à 1700°C correspondant aux conditions d'équilibre entre NbO₂ et NbO (point en gris sur la **Figure 96**).

Néanmoins, la coexistence des oxydes de niobium dans les précipités (NbO₂ et NbO) montre que deux degrés d'oxydation différents sont bien présents et donc susceptibles d'induire un effet tampon in-situ.

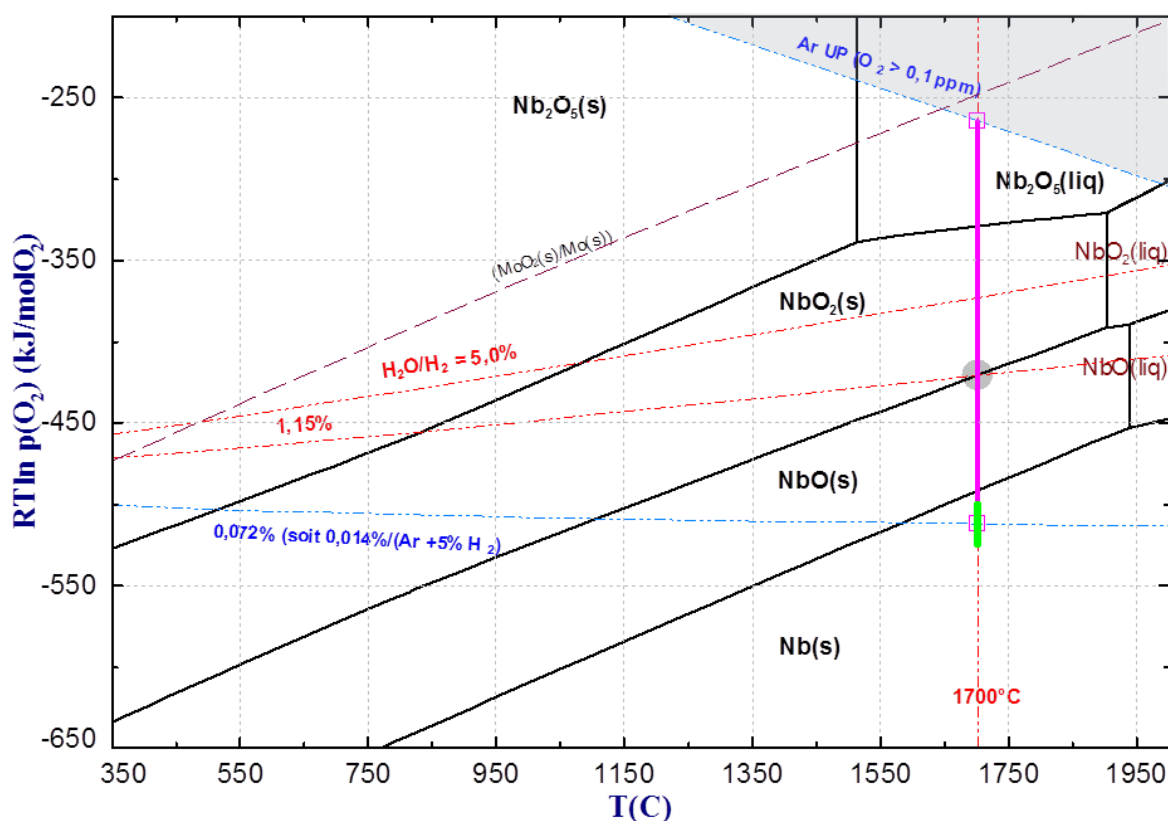


Figure 96 : Différentes conditions de frittage reportées dans le diagramme de phase Nb – O
 Carrés roses (□) : Conditions de frittage explorées dans ce travail ; Trait rose (—) : Domaine expérimentalement accessible pour l'étude du matériau ; Trait vert (—) : Mesures expérimentales réalisées sur un four à PO₂ contrôlée

5.3 CONCLUSION

Les analyses XANES nous ont permis de démontrer la présence systématique de deux oxydes de niobium (NbO₂ et NbO) dans les précipités des pastilles dopées avec un couple rédox à base de niobium. Du niobium métallique a aussi été mis en évidence, en lien avec l'atmosphère de frittage employée (Ar/5% H₂), très réductrice. La cinétique de densification des échantillons dopés avec un couple rédox montre un possible effet tampon (évolution différente par rapport à une référence UO₂ pure), cohérent avec la présence de deux oxydes de niobium en son sein. Toutefois, l'effet d'une phase liquide transitoire doit aussi être pris en compte pour interpréter le comportement dilatométrique de ces échantillons. Ce constat est appuyé par les résultats obtenus lors du suivi de la conductivité électrique où l'effet de la présence des oxydes de niobium, au-delà du seuil de solubilité, est marqué (réaction opposée à un échantillon UO₂ non dopé lors d'un changement de la P_{O₂}).

L'effet de tampon in-situ correspondant à la présence d'un couple oxydo-réducteur du niobium semble donc très probable. Des travaux supplémentaires doivent encore être menés pour évaluer l'effet oxydo-réducteur de l'atmosphère lors du frittage ainsi que l'effet de la phase liquide.

Conclusion générale

Conclusions

Cette étude se rapporte à la thématique de l'amélioration du combustible oxyde UO_2 dans l'optique d'augmenter sa durée de vie et sa manœuvrabilité en réacteur. Dans ce sens, des études antérieures menées au CEA se sont principalement attachées à ralentir le relâchement des produits de fission réputés corrosifs pour la gaine. Ainsi des solutions telles que l'ajout de chrome visaient à augmenter la taille des grains d' UO_2 et de ce fait le trajet de migration des produits de fission. Les présents travaux s'inscrivent dans le cadre d'une solution, encore jamais mise en œuvre dans le domaine du combustible nucléaire, qui est de contrôler in situ la pression partielle d'oxygène de fonctionnement, grâce à un tampon solide oxydo-réducteur introduit dans le combustible. Le couple rédox est choisi de manière à imposer la valeur du potentiel d'oxygène dans un domaine empêchant la formation des gaz de fission réputés corrosifs pour la gaine (TeI_2).

Dans ce contexte, ces travaux de thèse avaient pour objectif principal d'étudier l'effet tampon obtenu par un couple rédox introduit dans une pastille combustible, afin de valider ce principe innovant de contrôle in-situ par un tampon rédox solide de la pression partielle d'oxygène de fonctionnement.

La pression partielle d'oxygène est un paramètre important car elle détermine plusieurs caractéristiques primordiales du combustible telles que sa conductivité thermique, sa stœchiométrie ou encore sa microstructure.

Une première approche thermodynamique, a permis d'identifier le niobium comme le candidat le plus adapté pour un contrôle de la P_{O_2} du combustible, sur tout l'intervalle de température (1000 – 2000°C), en fonctionnement nominal ainsi qu'en rampe de puissance. Le niobium, a donc été choisi parmi plusieurs candidats et selon plusieurs critères (comportement neutronique, compatibilité physico-chimique...) pour jouer le rôle de tampon oxydo-réducteur. Deux couples rédox de niobium ont été étudiés : $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO .

Les trois axes principaux de ce travail ont donc été :

- De proposer un procédé de fabrication optimisé de pastilles UO_2 dopé,
- D'améliorer les connaissances de base du système UO_2 dopé NbO_x ,
- De mettre en évidence l'effet tampon du niobium.

La revue bibliographique a permis de lister les paramètres influant la fabrication du combustible, en particulier lors du frittage. L'atmosphère de frittage constitue un élément clé pour notre étape de fabrication mais d'autres paramètres comme les caractéristiques de la poudre ou la possible présence d'une phase liquide pendant le frittage sont aussi importants. Or, les études antérieures publiées sur le système UO_2 dopé niobium mentionnent rarement ou de manière imprécise les conditions thermodynamiques (P_{O_2} notamment) des expériences. Le choix des paramètres de fabrication des échantillons n'a donc pu être orienté directement des résultats antérieurs mais leur analyse critique a cependant permis de faire ressortir les difficultés potentielles et points durs à explorer.

La première partie expérimentale de ce travail a porté sur la fabrication d'un combustible optimisé dans le but d'obtenir des échantillons dont la tenue mécanique soit suffisante pour permettre leur caractérisation. Plusieurs étapes du procédé ont été définies, comme le broyage préliminaire des

poudres d'oxydes de niobium ou le procédé de mélange des poudres UO_2 et NbO_x , mais la difficulté la plus importante a été l'optimisation des conditions de frittage. Un cycle thermique en deux étapes a été mis au point : une première partie à 450°C sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ pour permettre la réduction préalable de UO_{2+x} , suivie d'une seconde étape à 1700°C sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ ou argon ultra pur pour assurer la densification des pastilles.

Le frittage sous argon ultra pur, choisi initialement pour sa neutralité vis-à-vis du tampon rédox, s'est avéré correspondre à des conditions "oxydantes". Par ailleurs, la sur-stœchiométrie relativement élevée de la poudre d' UO_2 dopé de départ n'est pas complètement résorbée pendant l'étape de prétraitement sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$. Ceci se traduit par l'apparition d'un phénomène de dé-densification important des pastilles dopées au cours du dernier stade de frittage. La densification en conditions oxydantes est en effet très rapide ce qui conduit à une fermeture de la porosité à une température de plusieurs centaines de degrés en dessous de celle du palier de frittage. La pression dans les pores augmente alors fortement, entraînant la dé-densification du matériau. Le choix s'est donc porté sur le mélange $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ qui conduit à des pastilles denses.

Le procédé de fabrication optimisé de pastilles UO_2 dopé niobium mis au point, avec un cycle de frittage en deux étapes sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$, a permis l'obtention de pastilles denses et exploitables.

Si la mise en œuvre de pastilles UO_2 dopé niobium a démontré la forte influence du choix de l'atmosphère de frittage, elle a également mise en évidence la méconnaissance du système $\text{UO}_2 - \text{NbO}_x$. En effet, nos travaux ont révélé l'apparition d'une phase liquide à 810°C , non identifiée à ce jour. Cette phase, qui semble être de type eutectique entre U, O et Nb, remet en question l'analyse des processus pouvant se produire lors des traitements thermiques. Sa mise en évidence confirme que le diagramme de phases Nb – U – O reste à compléter.

Des pastilles frittées contenant 0,8 % massique de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ ou de NbO_2/NbO , ont été fabriquées selon ce procédé puis ont subi des recuits à différentes températures et sous différents potentiels d'oxygène. Les pastilles finales obtenues présentent une taille de grains environ trois fois plus élevée que celle d'un combustible standard. Ce grossissement granulaire provient vraisemblablement de la présence de la phase liquide durant le frittage. Cette propriété non recherchée initialement, reste néanmoins intéressante puisqu'elle participe à retarder le relâchement des gaz de fission. La microstructure révèle des précipités d'oxyde de niobium aux joints de grains répartis de manière hétérogène dans la pastille. Du fait de la grande mobilité des atomes d'oxygène, il n'est cependant, a priori, pas nécessaire d'avoir une répartition homogène des précipités du niobium dans UO_2 pour obtenir l'effet tampon.

Le niobium se solubilise partiellement dans la matrice, l'excédent restant sous forme de précipités, lesquels participent de manière la plus active à l'effet tampon. Les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X ont montré que le degré d'oxydation du niobium en solution solide est +5, indépendamment des conditions thermodynamiques de frittage/recuit. De plus, il se solubilise dans la matrice UO_2 à hauteur de 0,35 % m Nb/ UO_2 . Un modèle de solubilité simplifié à 1700°C a été établi, mettant en évidence l'importance du degré d'oxydation du niobium solubilisé dans la matrice UO_2 . Celui-ci détermine en effet la limite de solubilité. Cette donnée est utile dans l'optique d'une potentielle mise en œuvre industrielle de combustibles oxydes autorégulés en potentiel d'oxygène : un dimensionnement précis de la teneur en dopant à ajouter est en effet nécessaire en fonction des sollicitations oxydo-réductrices auxquelles le combustible est soumis.

La dernière partie de ce travail s'est attachée à apporter des éléments de démonstration de l'existence d'un effet tampon. Plusieurs points ont pu être mis en évidence :

- **la coexistence de deux phases d'oxydes de niobium NbO et NbO₂ dans les précipités.** Quels que soient le couple rédox de départ et la température de recuit, le couple rédox NbO₂/NbO est toujours présent après frittage. La présence de niobium métallique en faible teneur dans les précipités montre que la thermodynamique du système n'est pas encore totalement maîtrisée mais le fait d'avoir toujours au moins deux degrés d'oxydation différents après frittage était un prérequis qu'il fallait démontrer.
- **l'influence du niobium sur la cinétique de densification** des pastilles dopées. L'observation d'une différence de comportement des pastilles dopées et non dopées sous une même atmosphère ainsi que la présence de phénomènes potentiellement attribués à l'action du tampon montrent que le niobium a bien un impact. Cependant, même si nous tendons à croire à un bon fonctionnement du tampon, nous restons prudents quant à la participation de la phase liquide.
- **l'influence du niobium sur la conductivité électrique.** Les études du suivi de la conductivité électrique montrent une différence de comportement entre un échantillon UO₂ dopé niobium au-delà du seuil de solubilité (1 % m) et un échantillon UO₂ dopé niobium en-deçà du seuil de solubilité (0,3 % m). Cette analyse montre alors une influence certaine du niobium, en particulier lorsqu'il est présent sous forme précipitée. Ces expériences ont aussi mis en évidence la complexité des réactions se produisant dans le combustible lors de sa mise à l'équilibre sous P_{O₂} contrôlée. Plusieurs phénomènes sont en effet susceptibles de se produire simultanément : mise à l'équilibre de l'échantillon (réactions rédox), présence de la phase liquide et changement de la solubilité selon la P_{O₂}.

Ces trois points sont encourageants dans la mesure où ils signalent une action, attribuable à la présence du tampon rédox, sur le comportement d'un matériau UO₂ dopé. La démonstration du contrôle in-situ de la P_{O₂} par le tampon rédox introduit n'est cependant pas complète, d'une part parce l'exacte participation de la phase liquide apparaissant à 810°C n'est pas connue, d'autre part parce que les études sur la conductivité électrique semblent indiquer des mécanismes plus complexes que de simples échanges d'oxygène.

En conclusion, bien que le principe d'action du tampon n'ait pas pu être mis en évidence de manière certaine, les résultats obtenus dans ces travaux sont encourageants. L'obtention de pastilles denses dopées avec 0,8 % m d'oxydes de niobium est un point positif vis-à-vis de l'aspect élaboration du combustible. De plus, plusieurs pistes d'amélioration sont envisageables pour l'optimisation des paramètres de frittage, notamment le choix de l'atmosphère.

Perspectives

Si le procédé de fabrication défini dans cette étude a conduit à des pastilles denses, il s'accompagne cependant d'une réduction (totale ou partielle) des composants du couple rédox initialement introduit. Il serait intéressant d'optimiser encore quelques étapes du procédé de fabrication en jouant sur différents paramètres (la P_{O_2} de frittage notamment) pour obtenir des pastilles de meilleure qualité, conservant le couple rédox initial et présentant une répartition homogène du niobium dans la pastille. En effet, une répartition homogène du niobium dans la pastille limiterait les contraintes mécaniques (limitation de la fissuration et meilleure densité) et améliorerait la diffusion de l'oxygène dans la pastille et donc sa cinétique de mise à l'équilibre. L'optimisation principale se situe évidemment au niveau de l'étape de frittage pour le choix de l'atmosphère qui conditionnera fortement la spéciation des espèces d'oxydes de niobium et la qualité finale des pastilles. Ces deux conditions sont indispensables au bon fonctionnement de ce système.

Des expériences complémentaires trop récentes pour avoir pu être intégrées dans ce document ont permis d'avoir une première approche pour une optimisation de l'atmosphère de frittage. Des traitements thermiques en dilatométrie ont été réalisés sous de nouvelles atmosphères, moins réductrices qu'Ar/5% H_2 sur les deux lots de pastilles S1 et S2. A la fin du palier (étape de prétraitement conservée), le gaz est humidifié pour obtenir une atmosphère de frittage moins réductrice qu'Ar/5% H_2 . L'objectif est de se placer à une P_{O_2} proche de celle des couples rédox du niobium : Ar/5% H_2 +0,06% H_2O pour $UO_2 + 0,8 \% m (NbO_2+NbO)$ et Ar/5% H_2 +0,56% H_2O pour $UO_2 + 0,8 \% m (Nb_2O_5+NbO_2)$. Les premières conclusions indiquent que l'atmosphère humidifiée a permis d'éliminer le phénomène de dé-densification pour $UO_2 + 0,8 \% m (NbO_2+NbO)$. Au contraire, l'utilisation d'une atmosphère humidifiée pour $UO_2 + 0,8 \% m (Nb_2O_5+NbO_2)$ a remis en jeu une légère dé-densification lors du dernier stade de frittage.

Ces expériences montrent une fois de plus que l'atmosphère joue un rôle essentiel sur la qualité finale des pastilles et plus le couple rédox est oxydant plus il faut fritter dans des conditions réductrices pour ne pas observer de dé-densification (**Figure 97**). L'idéal serait de réaliser des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X sur ces nouveaux échantillons pour vérifier si du niobium métallique n'est plus présent après un frittage en atmosphère moins réductrice.

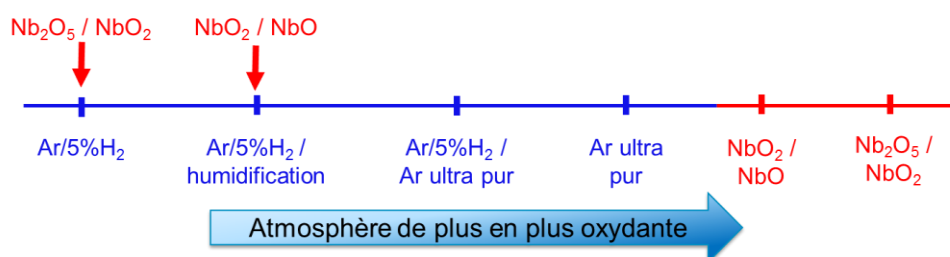


Figure 97 : Atmosphère de frittage la plus adaptée en fonction des couples rédox, à 1700°C

Une partie importante restant à explorer concerne la réponse du matériau en conductivité électrique pour comprendre les phénomènes agissant lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon. Un point intéressant serait de construire un modèle de solubilité en corrélation avec la concentration en défauts dans le matériau car ces deux données semblent être corrélées. Pour appuyer ces résultats, des analyses

faites au moyen d'une cellule électrochimique permettraient des mesures directes de l'activité en oxygène.

Une perspective d'amélioration de nos connaissances réside également dans l'étude du diagramme de phases ternaire Nb – U – O, par exemple au moyen d'expériences de diffraction des rayons X à haute température. Une détermination plus précise de la nature de la phase liquide observée reste de même un point essentiel. Dans le même domaine, l'établissement d'un diagramme complet de solubilité en fonction de la température et de la P_{O_2} est d'une importance majeure.

Enfin, la démonstration de l'effet tampon reste à réaliser de manière certaine. Pour se faire, il serait intéressant d'appliquer le même raisonnement que celui appliqué aux études de dilatométrie ou de conductivité électrique à un plus grand panel de propriétés du combustible. Les propriétés de conductivité thermique ou de fluage, propriétés essentielles du combustible, pourraient par exemple être envisagées pour mettre en évidence l'effet tampon. Elles permettraient également d'étudier l'impact du niobium sur ces propriétés.

Les expériences réalisées durant la thèse ont mis en évidence la nécessité de connaître la valeur de la P_{O_2} sur les différents équipements. Des mesures de P_{O_2} en sortie du four permettraient par exemple de suivre l'évolution des échanges d'oxygène entre l'atmosphère et le matériau.

L'expérience ultime de démonstration, pour tester l'effet tampon, consisterait en un essai d'irradiation en réacteur, pour une analyse des produits de fission relâchés.

Ces travaux de thèse ont permis d'apporter les éléments de compréhension de base et d'identifier les principaux verrous de ce système $UO_2 - NbO_x$ pour élaborer un combustible UO_2 dopé niobium, autorégulé en P_{O_2} . Il reste d'une part à améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu, et d'autre part à quantifier l'impact de la présence du couple rédox sur les propriétés usuelles du combustible, répondant à toutes les spécifications industrielles du combustible REP.

Bibliographie

CHAPITRE 1

- [Abe, 2012] T. Abe and K. Asakura. Uranium Oxide and MOX production. *Elsevier Ltd*, Chap. 2.15, 2012.
- [Arima, 2002] T. Arima, T. Masuzumi, et al. Reaction of Zircaloy-4 with tellurium under different oxygen potentials. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 301, pp. 90-97, 2002.
- [Bailly, 1999] H. Bailly, D. Ménessier and C. Prunier. The nuclear fuel of pressurized water reactors and fast reactors : Design and behaviour. *Paris, Intercept Ltd, « Editions TEC&DOC »*. 642 p., 1999.
- [Baurens, 2014] B. Baurens. « Couplages thermo-chimie-mécaniques dans l'UO₂ – Application à l'interaction pastille-gaine ». Thèse de doctorat en Physique et sciences de la matière, sous la direction de Philippe Maugis, Université d'Aix – Marseille, 2014.
- [Bernache, 1993] D. Bernache-Assolant. Chimie-physique du frittage. *Paris, Hermes, « FORCERAM Formation Céramique »*. 348 p., 1993.
- [Bourgeois, 1992] L. Bourgeois. « Contribution à l'étude du rôle de dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium ». Thèse de doctorat *Science et Génie des matériaux*, sous la direction de M. P. Dehaut, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [Bruno, 2012] S. R. Bruno, C. K. Blakely and V. V. Poltavets. Synthesis of mixed-valent alpha- and beta-NaFe₂O₃ polymorphs under controlled partial oxygen pressure. *J. Solid State Chem*, Vol. 192, pp. 68-74, 2012.
- [Burkhard, 1995] D. J. M. Burkhard, G.C. Ulmer. Kinetics and equilibria of redox systems at temperatures as low as 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 9, pp. 1699-1714, 1995.
- [Chrouthamel, 2013] Groupe d'étude du comportement et de l'état chimique des produits de fission dans les combustibles irradiés présidé par M. K. E. Chrouthamel, « Comportement et état chimique des combustibles irradiés », http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull145/French/14504802629_fr.pdf, Consulté le 28 avril 2013.
- [Dai, 2008] L. Dai, H. Li, H. Deng, C. Liu, G. Su, S. Shan, et al. In-situ control of different oxygen fugacity experimental study on the electrical conductivity of lherzolite at high temperature and high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 69, No. 1, pp. 101-110, 2008.
- [Dai, 2009] L. Dai and S. Karato. Electrical conductivity of pyrope-rich garnet at high temperature and high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. Vol. 176, pp. 83-88, 2009.
- [Dai, 2011] L. Dai, H. Li, H. Hu and S. Shan. In-situ control of oxygen fugacity for laboratory measurements of electrical conductivity of minerals and rocks in a multi-anvil press. *Chin. Phys. B.*, Vol. 20, No. 4, pp. 049101-1-049101-5, 2011.

- [Desgranges, 2013] L. Desgranges, Ch. Riglet-Martial, I. Aubrun, et al. Evidence of tellurium iodide compounds in a power-ramped irradiated UO₂ fuel rod. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 437, pp. 409-414, 2013.
- [e-den, 2008] e-den. Les combustibles nucléaires, *Une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire*, Editions Le Moniteur, 2008.
- [Etchegoyen, 2005] G. Etchegoyen, « Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse », *Thèse de doctorat Matériaux céramiques et traitements de surface*, sous la direction de Thierry Chartier, Université de Limoges, 2005.
- [Fleury] I. Fleury, L. Le Creurer, JM. Boyer et J. Chignon. Examens métallographiques des FABRICE B09/4 et B09/5 rampés dans OSIRIS. *Rapport DNT 93/277*.
- [Fraczkiewicz, 2010] M. Fraczkiewicz. « Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites ». Thèse de doctorat *Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie*, sous la direction de Clément Lemaignan, Université de Grenoble, 2010.
- [Giménez, 2006] J. Giménez, M. Rovira, F. Clarens, I. Casas, L. Duro, M. Grivé, et al. The use of a high-FeO olivine rock as a redox buffer in a nuclear waste repository. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 83, pp. 42-52, 2006.
- [Guéneau, 2002] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, et al. Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 304, pp. 161-175, 2002.
- [Guérin, 2008] Y. Guérin et J. Henckes. Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. *Les Techniques de l'Ingénieur*, BN3620, 2008.
- [Harada, 1996] Y. Harada. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO₂ pellet. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 238, pp. 237-243, 1996.
- [Ivanova, 2003] N. A. Ivanova, Yu. G. Godin and V. G. Baranov. Nonstoichiometry Effect on the Thermodynamic Properties of Uranium Dioxide Containing Alumina, Silica, and Niobia Additions. *Inorganic Materials*, Vol. 39, No. 7, pp. 710-714, 2003.
- [Khedim, 2008] H. Khedim. « Etude de la limite de solubilité de la Chromine « Cr₂O₃ » dans les liquides silicatés – Détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique ». Thèse de doctorat en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, sous la direction de Guy Libourel, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2008.
- [Lewis, 2012] B.J. Lewis, W.T. Thompson and F.C. Iglesias. Fission Product Chemistry in Oxide Fuel. *Elsevier Ltd*, Chap. 2.20, 2012.
- [Martin, 2011] G. Martin, Ch. Riglet-Martial, P. Garcia et al. Proposition d'un programme pluriannuel de R & D amont en soutien de l'innovation combustible pour les REL. *N. T. SESC/LLCC 11-002 Ind. O*, 2011.
- [Matzke, 1995] H. Matzke. Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO₂ fuel. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 223, pp. 1-5, 1995.
- [Michel, 2012] A. Michel. « Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles ». Thèse de doctorat en Milieux denses, matériaux et composants, sous la direction de Serge Bouffard, Université de Caen, 2011.
- [Muromura, 1994] T. Muromura, T. Yamashita, K. Ouchi and N. Nitani. Oxygen potential self-control type nuclear fuel compound. Brevet JP6258477. 19-09-1994.
- [Noirot, 2012] J. Noirot and D. Parrat. Nuclear Fuels for Light Water Reactors and Fast Reactors. *Course 4 of the International School in Nuclear Engineering*, 2012.
- [Nonon, 2006] C. Nonon, M. Bauer, L. Noirot et J. Noirot. Le comportement des gaz de fission dans l'UO₂ dopé à l'oxyde de chrome. *N. T. SESC/LIPA 06-008 Ind O*, 2006.
- [Riglet, 2006] Ch. Riglet-Martial, Proposition d'un modèle thermodynamique de solubilité du chrome dans le dioxyde d'uranium. *N. T. SESC/LLCC 06-010 (DR) – Ind O*, 2006.
- [Riglet, 2010] Ch. Riglet-Martial. Le combustible UO₂ dopé chrome ou le chrome régulateur des gaz de fission corrosifs. *N. T. SESC/LLCC 10-005 (DR)*, 2010.

- [Riglet, 2012] Ch. Riglet-Martial. Maîtriser le potentiel d'oxygène pour maîtriser les performances des combustibles oxydes. *N. T. SESC/LLCC 12-003 (DR)*, 2012.
- [Riglet, 2012 (2)] Ch. Riglet-Martial, M. Brothier, P. Matheron, V. Pennisi et V. Basini. Combustible nucléaire oxyde régulateur des produits de fissions corrosifs additivé par au moins un système oxydo-réducteur. Brevet FR2997786, 08/11/2012.
- [Sato, 1970] M. Sato. An electrochemical method of oxygen fugacity control of furnace atmosphere for mineral syntheses. *The American Mineralogist*, Vol. 55, pp. 1424-1431, 1970.
- [Sawbridge, 1981] P. T. Sawbridge, G. L. Reynolds and B. Burton. The creep of UO_2 fuel doped with Nb_2O_5 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 97, No. 3, pp. 300-308, 1981.
- [Sears, 1992] V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, Vol. 3, No. 3, pp. 29-37, 1992.
- [Shcherbina, 2012] NS. Shcherbina, N. Kivel, and I. Günther-Leopold. Effect of Redox Conditions on the Fission Products Release from Irradiated Oxide Fuel. *Procedia Chemistry*, Vol. 7, pp. 104-109, 2012.
- [Sobanski, 2011] N. Sobanski. Etude d'un procédé expérimental de fabrication de pastilles d' UO_2 dopées au chrome et à l'oxyde de chrome (III). *N. T. SPUA/LCU 028*, 2011.
- [Taylor, 1992] J. R. Taylor, V. J. Wall and M.I. Pownceby. The calibration and application of accurate redox sensors. *American Mineralogist*, Vol. 77, pp. 284-295, 1992.
- [Yakub, 2006] E. Yakub, C. Ronchi, I. Iosilevski, Thermodynamic model of solid non-stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, pp. 1227-1248, 2006.

CHAPITRE 2

- [ASN, 2013] ASN (Autorité de sûreté nucléaire), « Principe de rectification des pastilles », <<http://www.asn.fr/index.php/S-informer/Actualites/2012/FBFC-de-Romans-l-ASN-reclasse-un-incident-au-niveau-2-de-l-echelle-INES>>, Consulté le 10 juin 2013.
- [Assmann, 1981] H. Assmann, W. Dörr, G. Gradel, G. Maier and M. Peehs. Doping UO_2 with niobia – beneficial or not? *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 98, pp.216-220, 1981.
- [Assmann, 1986] H. Assmann, W. Dörr and M. Peehs. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 140, pp.1-6, 1986.
- [Azar, 2009] M. Azar. « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition ». *Thèse de doctorat Science et génie des Matériaux*, sous la direction de Jérôme Chevalier et Vincent Garnier, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2009.
- [Bauer, 1941] G. Bauer. *Z. anorg. Chem.*, 248, 1, 1941.
- [Balakrishna, 2001] P. Balakrishna, M. B. Narasimha, K. P. Chakraborty, R. N. Jayaraj and C. Ganguly. Coarsening-densification transition temperature in sintering of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 297, pp. 35-42, 2001.
- [Bernache, 1993] D. Bernache-Assollant. Chimie-physique du frittage. *Paris, Hermes*, « *FORCERAM Formation Céramique* ». 348 p., 1993.
- [Bernache, 2005] D. Bernache-Assollant et J-P Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF6620, 2005.
- [Bernache, 2005(2)] D. Bernache-Assollant et J-P Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF6621, 2005.
- [Bouvard, 2012] B. Bouvard, J. M. Chaix et J. M. Missiaen. Materials processing: thermodynamics and microstructure control. Cours à Grenoble INP (Institut National Polytechnique) Phelma, 2012.

- [Bourgeois, 1992] L. Bourgeois. « Contribution à l'étude du rôle de dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium ». Thèse de doctorat *Science et Génie des matériaux*, sous la direction de M. P. Dehaut, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [Bricout, 2012] J. Bricout. « Fabrication du combustible nucléaire par injection : étude de la formulation et du déliantage d'une pâte contenant des actinides ». *Thèse de doctorat Sciences de l'ingénieur et microtechniques*, sous la direction de Jean-Claude Gélén, Université de Besançon, 2012.
- [Colin, 2003] C. Colin. « Etude du fluage du dioxyde d'uranium : Caractérisation par essais de flexion et modélisation céramique ». Thèse de doctorat *Sciences et Génie des matériaux*, sous la direction de Michel Boussuge, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [Desgranges, 2010] L. Desgranges, H. Palancher, M. Gamaléri, J-S. Micha, V. Optasanu, et al. Influence of the U_3O_7 domain structure on cracking during the oxidation of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 402, pp. 167-172, 2010.
- [Dooies, 2008] B.J. Dooies. « Enhancement of uranium dioxide thermal and mechanical properties by oxide dopants », Mémoire de Master en Sciences, sous la direction de M. Anghaie, Université de Floride, 2008.
- [Dupin, 2015] N. Dupin. Nb-U-O, Thermodynamic description within the TAF-ID. 2015 January 27th.
- [e-den, 2008] e-den. Les combustibles nucléaires, *Une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire*, Editions Le Moniteur, 2008.
- [Etchegoyen, 2005] G. Etchegoyen, « Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse », *Thèse de doctorat Matériaux céramiques et traitements de surface*, sous la direction de Thierry Chartier, Université de Limoges, 2005.
- [Frackiewicz, 2010] M. Frackiewicz. « Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites ». Thèse de doctorat *Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie*, sous la direction de Clément Lemaignan, Université de Grenoble, 2010.
- [Grinevich, 1991] V. V. Grinevich, M. S. Model et al. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, pp. 319-389, 1991.
- [Guéneau, 2012] C. Guéneau, A. Chartier and L. Van Brutzel. Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides. *Elsevier Ltd*, 2012.
- [Guérin, 2008] Y. Guérin et J. Henckes. Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. *Les Techniques de l'Ingénieur*, BN3620, 2008.
- [Harada, 1996] Y. Harada. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellet. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 238, pp. 237-243, 1996.
- [Harada, 1997] Y. Harada. UO_2 sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 245, pp. 217-223, 1997.
- [Haussonne, 2012] F. J-M. Haussonne, D. Houivet et J. Bernard. Céramiques pour composants électroniques. *Les Techniques de l'Ingénieur*, E1820, 2012.
- [Hemati, 2011] M. Hemati. Procédés d'élaboration de solides divisés. Cours à Toulouse à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques, 2011.
- [Ivaniva, 2003] N. A. Ivaniva, Yu. G. Godin and V. G. Baranov. Nonstoichiometry Effect on the Thermodynamic Properties of Uranium Dioxide Containing Alumina, Silica, and Niobia Additions. *Inorganic Materials*, Vol. 39, No. 7, pp. 710-714, 2003.
- [Jacob, 2010] K. T. Jacob, C. Shekhar, M. Vinay and Y. Waseda. Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. *J. Chem. Eng.*, Vol. 55, pp. 4854-4863, 2010.
- [Keller, 1965] C. Keller. Die reaction der dioxide der elemente thorium bis americium mit niob- und tantalpentoxid. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 27, pp.1233-1246, 1965.
- [Killeen, 1976] J. C. Killeen. CEGB Rep. No. RD/B/N3374, 1976.
- [Killeen, 1980] J. C. Killeen. The effect of niobium oxide additions on the electrical conductivity of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 88, pp. 185-192, 1980.

- [Kimura, 1973] S. Kimura. Phase equilibria in the system $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$: Phase relations at 1300 and 1400°C and related thermodynamic treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 6, No. 3, pp. 438-449, 1973.
- [Kobayashi, 2005] S. I. Kobayashi et K. Fukumoto. Method of fabrication sintering nuclear fuel compact. Brevet US6878313 B2. 12-04-2005.
- [Kutty, 2001] T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, and D. S. C. Purushotham. Densification behavior and sintering kinetics of PuO_2 pellets”. *Journal of Nuclear materials*, Vol. 297, pp.120-128, 2001.
- [Kutty, 2002] T. R. G. Kutty, P. V. Hedge, K. B. Khan, et al. Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 205, pp. 159-168, 2002.
- [Lay, 1969] K. W. Lay and B. E. Carter. Role of the O/U ratio on the sintering of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 30, pp. 74-87, 1969.
- [Lewis, 2012] B.J. Lewis, W.T. Thompson and F.C. Iglesias. Fission Product Chemistry in Oxide Fuel. *Elsevier Ltd*, Chap. 2.20, 2012.
- [Liu, 1999] D-M. Liu, J-T. Lin et W.H. Tuan. Interdependence between green compact property and powder agglomeration and their relation to the sintering behavior of zirconia powder. *Ceramics International*, Vol. 25, pp. 551-559, 1999.
- [Lucas, 2003] S. Lucas. « Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares, cériques ou yttriques ». Thèse de doctorat *Science des matériaux céramiques et traitements de surface*, sous la direction de Didier Bernache-Assollant, Université de Limoges, 2003.
- [Massih, 2006] A. R. Massih and R. J. Pérez. Thermodynamic evaluation of the Nb – O system. *Quantum Technologies AB*, PM 05-002 v2, 2006.
- [Matsui, 1985] T. Matsui and K. Naito. Electrical conductivity measurement and therogravimetric study of pure and niobium-doped uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 136, pp. 59-68, 1985.
- [Meyer, 1994] R. Meyer. Fabrication des produits frittés. *Les Techniques de l'Ingénieur*, M864, 1994.
- [Michel, 2011] A. Michel. « Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles », *Thèse de doctorat Milieux denses, matériaux et composants*, sous la direction de Serge Bouffard, Université de Caen, 2011.
- [Ndiaye, 2012] A. Ndiaye. « Microstructures d' UO_2 à propriétés pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température ». Thèse de doctorat *Matériaux, Mécanique, Génie civil et Electrochimie*, sous la direction de Jean-Marc Chaix, Université de Grenoble, 2012.
- [Noirot, 2012] J. Noirot and D. Parrat. Nuclear Fuels for Light Water Reactors and Fast Reactors. *Course 4 of the International School in Nuclear Engineering*, 2012.
- [Nonon, 2006] C. Nonon, M. Bauer, L. Noirot et J. Noirot. Le comportement des gaz de fission dans l' UO_2 dopé à l'oxyde de chrome. *N. T. SESC/LIPA 06-008 Ind O*, 2006.
- [Ohai, 2003] D. Ohai. Enhancement of uranium dioxide thermal and mechanical properties by oxide dopants. *Transactions of the 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*, Prague, Czech Republic, 2003.
- [Radford, 1983] K. C. Radford and J. M. Pope. UO_2 fuel pellet microstructure modification through impurity additions. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 116, pp. 305-313, 1983.
- [Riglet, 2012] Ch. Riglet-Martial. Maîtriser le potentiel d'oxygène pour maîtriser les performances des combustibles oxydes. *N. T. SESC/LLCC 12-003 (DR)*, 2012.
- [Riglet, 2014] Ch. Riglet-Martial, Ph. Martin, et al. Thermodynamics of Chromium in UO_2 Fuel: a Solubility Model. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 447, pp. 63-72, 2014.
- [Ronchi, 1999] C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Musella and G. Hyland. Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity. *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, pp. 776-789, 1999.

- [Rousseau, 2006] G. Rousseau, L. Desgranges, F. Charlot, N. Millot, J. C. Nièpce, et al. A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 355, pp. 10-20, 2006.
- [Ruste] J. Ruste. Les réacteurs nucléaires.
- [Silvestre, 2007] L. Silvestre et P. Matheron. Fabrication et caractérisation d'éprouvettes pour flexion 3 points en UO_2 avec 1600ppm de Cr_2O_3 . *N. T. SPUA/LCU 07-007 Ind 0*, 2007.
- [Sawbridge, 1981] P. T. Sawbridge, G. L. Reynolds and B. Burton. The creep of UO_2 fuel doped with Nb_2O_5 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 97, No. 3, pp. 300-308, 1981.
- [Sobanski, 2011] N. Sobanski. Etude d'un procédé expérimental de fabrication de pastilles d' UO_2 dopées au chrome et à l'oxyde de chrome (III). *N. T. SPUA/LCU 028*, 2011.
- [Song, 1994] K. W. Song, S. H. Kim, S. H. Na, Y. W. Lee and M. S. Yang. Effects of Nb_2O_5 addition on grain growth and densification in UO_2 pellets under reducing and/or oxidizing atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 209, pp. 280-285, 1994.
- [Song, 1999] K. W. Song, K. S. Kim, K. W. Kang and Y. H. Jung. Effects of Nb_2O_5 and Oxygen Potential Sintering Behavior of UO_2 Fuel Pellets. *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 31, No. 3, pp. 335-343, 1999.
- [Toker, 1991] N. Y. Toker, L. S. Darken and Arnulf Muan. Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr-O System in the Temperature Range of 1500 °C to 1825 °C. *Metallurgical Transactions*, Vol. 22B, pp. 225-235, 1991.
- [Yamanaka, 1990] S. Yamanaka, M. Kawano, et al.. Study of the Uranium-Transition Metal-Oxygen Ternary System. *technology reports of the Osaka University*, Vol. 40, No. 2007, pp.179-187, 1990.
- [Yamanaka, 1993] S. Yamanaka, J. Shimizu and M. Miyake. Thermodynamic study of the compatibility of oxide fuel with metals. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 201, pp.27-34, 1993.
- [Yang, 2008] X. Yang, J. Gao, Y. Wang, and X. Chang. Low-temperature sintering process for UO_2 pellets in partially-oxidative atmosphere. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.18, pp. 171-177, 2008.

CHAPITRE 3

- [Assmann, 1981] H. Assmann, W. Dörr, G. Gradel, G. Maier and M. Peehs. Doping UO_2 with niobia – beneficial or not? *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 98, pp.216-220, 1981.
- [Assmann, 1986] H. Assmann, W. Dörr and M. Peehs. Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 140, pp. 1-6, 1986.
- [Bernache, 1993] D. Bernache-Assollant. Chimie-physique du frittage. *Paris, Hermes, « FORCERAM Formation Céramique »*. 348 p., 1993.
- [Bernache, 2005] D. Bernache-Assollant et J-P Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'Ingénieur*, AF6621, 2005.
- [Demartin, 1997] M. Demartin, C. Herard, C. Carry et J. Lemaitre. Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80 [5], pp. 1079-1084, 1997.
- [Demevre, 2004] J-F. Demeyre. Mécanismes et dynamique du mélange des poudres et caractérisation de l'homogénéité de mélanges de poudres. *Ecole des Mines d'Albi, Centre Poudres et Procédés*, 2004.
- [Guérin, 2008] Y. Guérin et J. Henckes. Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. *Les Techniques de l'Ingénieur*, BN3620, 2008.
- [Harada, 1996] Y. Harada. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellet. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 238, pp. 237-243, 1996.

- [Kutty, 2002] T. R. G. Kutty, P. V. Hedge, K. B. Khan, et al. Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 205, pp. 159-168, 2002.
- [Liu, 1999] D-M. Liu, J-T. Lin et W.H. Tuan. Interdependence between green compact property and powder agglomeration and their relation to the sintering behavior of zirconia powder. *Ceramics International*, Vol. 25, pp. 551-559, 1999.
- [Ndiaye, 2012] A. Ndiaye, « Combustible nucléaire UO_2 à microstructures pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température », *Thèse de doctorat Matériaux, Mécanique, Génie Civil et Electrochimie*, sous la direction de J-M. Chaix, Université de Grenoble, 2012.
- [Noirot, 2012] J. Noirot and D. Parrat. Nuclear Fuels for Light Water Reactors and Fast Reactors. *Course 4 of the International School in Nuclear Engineering*, 2012.
- [Pennisi, 2012] V. Pennisi. Etude d'un procédé expérimental de fabrication d'un combustible en contrôlant la P_{O_2} in situ par un couple RÉDOX. *N. T. SPUA/LCU 12-005 (DR)*, 2012.
- [Seiss, 1995] M. Seiss, « Etude du broyage de poudres d'oxydes nucléaires », *Thèse de doctorat Sciences des Matériaux*, sous la direction de P. Boch, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [Song, 1999] K. W. Song, K. S. Kim, K. W. Kang and Y. H. Jung. Effects of Nb_2O_5 and Oxygen Potential Sintering Behavior of UO_2 Fuel Pellets. *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 31, No. 3, pp. 335-343, 1999.

CHAPITRE 4

- [Harada, 1996] Y. Harada. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellet. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 238, pp. 237-243, 1996.
- [Riglet, 2006] Ch. Riglet-Martial, Proposition d'un modèle thermodynamique de solubilité du chrome dans le dioxyde d'uranium. *N. T. SESC/LLCC 06-010 (DR) – Ind 0*, 2006.
- [Riglet, 2010] Ch. Riglet-Martial. Thermodynamique du chrome dans le combustible UO_2 : Optimisation d'un modèle de solubilité. *N. T. SESC/LLCC 09-020 (DR) – Ind 0*, 2010.
- [Riglet, 2014] Ch. Riglet-Martial, Ph. Martin, et al. Thermodynamics of Chromium in UO_2 Fuel: a Solubility Model. *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 447, pp. 63-72, 2014.
- [Ruello, 2005] P. Ruello, G. Petot-Ervas and C. Petot. Electrical conductivity and thermoelectric power of uranium dioxide. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88 [3], pp. 604-611, 2005.
- [Thomas, 2013] R. Thomas. « MOX dopé chrome : optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage », *Thèse de doctorat Physique et Chimie de la matière condensée*, sous la direction de Jean-Marc Heintz, Université de Bordeaux 1, 2013.
- [Song, 1999] K. W. Song, K. S. Kim, K. W. Kang and Y. H. Jung. Effects of Nb_2O_5 and Oxygen Potential Sintering Behavior of UO_2 Fuel Pellets. *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 31, No. 3, pp. 335-343, 1999.

CHAPITRE 5

- [Bourgeois, 1992] L. Bourgeois. « Contribution à l'étude du rôle de dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium ». Thèse de doctorat *Science et Génie des matériaux*, sous la direction de M. P. Dehaut, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [Froideval, 2008] A. Froideval, C. Degueldre, C.U. Segre, M.A. Pouchon and D. Grolimund. Niobium speciation at the metal/oxide interface of corroded niobium-doped Zircalloys: A X-ray absorption near-edge structure study. *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1313-1320, 2008.
- [Ruello, 2005] P. Ruello, G. Petot-Ervas and C. Petot. Electrical conductivity and thermoelectric power of uranium dioxide. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88 [3], pp. 604-611, 2005.

[Troger, 1992] L. Troger, D. Arvanitis et al.. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended X-ray absorption fine structure. *Phys. Rev.*, Vol. B46:6, pp. 3283, 1992.

[Sawbridge, 1981] P. T. Sawbridge, G. L. Reynolds and B. Burton. The creep of UO₂ fuel doped with Nb₂O₅. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 97, No. 3, pp. 300-308, 1981.

ANNEXES

[Ablett, 2005] J.M. Ablett, J.C. Woicik and C.C. Kao. New correction procedure for X-ray spectroscopic fluorescence data: simulation and experiment. *National Synchrotron Light Source*, 2005.

[Babaa, 2004] M-R. Babaa, « Contribution à l'étude de l'absorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois », *Thèse de doctorat Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux*, sous la direction de E. McRae, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.

[Garcia, 2015] Ph. Garcia. Qualification et validation de l'installation ADELAÏDE : maîtrise de la pression partielle d'oxygène et mesures de la conductivité électrique de l'UO₂. *N. T. SESC/LLCC 15-001 (Indice 0)*, 2015.

[Gran, 2002] Groupe d'étude des modes opératoires. Granulométrie laser. *PPH-300 -00. Edition de Mars 1999*, 2002.

[Ravel, 2005] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron radiation*. Vol. 12, pp. 537-541, 2005.

[Ravel, 2009] B. Ravel. ATHENA User's Guide. *Document version 1.5 for ATHENA version 0.8.56*, 2009.

[Rehr, 1998] J. J. Rehr. New developments in NEXAFS/EXAFS theory. *Catalysis Today*. Vol. 39, n° 4, pp. 263-269, 1998.

[Troger, 1992] L. Troger, D. Arvanitis et al.. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended X-ray absorption fine structure. *Phys. Rev.*, Vol. B46:6, pp. 3283, 1992.

Annexes

Table des annexes

Annexe 1 : Hypothèses de calcul : données caractéristiques du système chimique	163
Annexe 2 : Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction des différents candidats par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux	164
Annexe 3 : Détermination des capacités tampons des différents couples rédox des candidats potentiels pour le contrôle de la pression partielle en oxygène	166
Annexe 4 : Conditions expérimentales des essais de comportement des combustibles UO_2 dopés niobium publiés dans la littérature	167
Annexe 5 : Tableau récapitulatif des différentes conditions de dopage avec Nb_2O_5	168
Annexe 6 : Techniques expérimentales	169
Annexe 7 : Procédé de fabrication de la poudre d'oxyde d'uranium.....	185
Annexe 8 : Poudres commerciales NbO_x	186
Annexe 9 : Calculs de dimensionnement pour la détermination de la teneur du tampon à ajouter	187
Annexe 10 : Descriptif du four utilisé pour les essais de frittage	188
Annexe 11 : Composition des gaz pour les traitements thermiques	189
Annexe 12 : Synoptique de fabrication.....	190
Annexe 13 : Composition des précipités des différents échantillons des lots S1 et S2 analysés sur la ligne Mars.....	191
Annexe 14 : Composition des précipités des différents échantillons des lots S1 et S2 analysés sur la ligne ID21	192

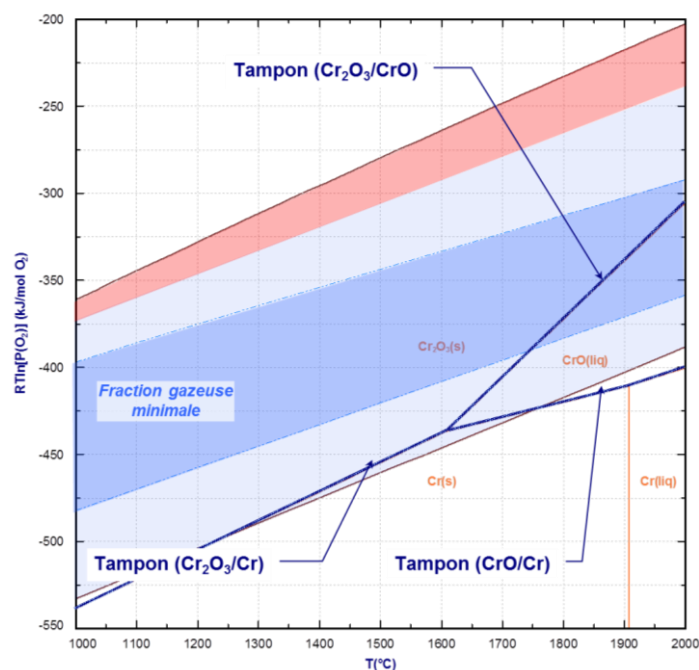
Annexe 1

Hypothèses de calcul : données caractéristiques du système chimique [Riglet, 2010]

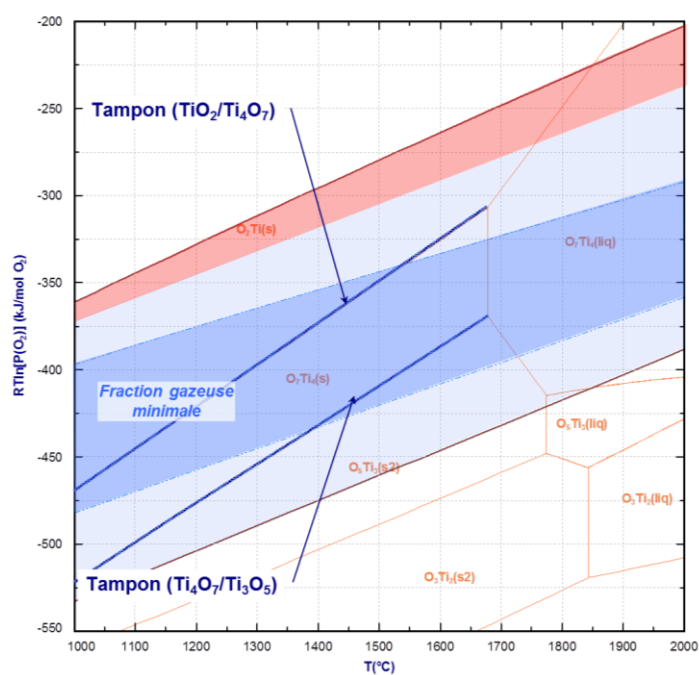
LONGUEUR INITIALE DE LA COLONNE FISSILE (MM)	3657,6	[10] p 253
DIAMETRE TOTAL MOYEN PASTILLE (MM)	8,189	[11]
HAUTEUR TOTALE MOYENNE PASTILLE (MM)	13,84	[11]
CHAMFREIN SUR HAUTEUR (MM)	0,22	[11]
CHAMFREIN SUR DIAMETRE (MM)	0,62	[11]
DIAMETRE EVIDEMENT (MM)	6,07	[11]
PROFONDEUR EVIDEMENT (MM)	0,34	[11]
NOMBRE DE PASTILLES / CRAYON	264	Calcul
VOLUME PASTILLE (MM ³)	702,35	Calcul
DIAMETRE PASTILLE (CYLINDRE EQUIVALENT) (MM)	8,038	Calcul
VOLUME MATIERE FISSILE / CRAYON (CM ³)	185,42	Calcul
DENSITE THEORIQUE UO ₂	10,96	[12]
DENSITE DU COMBUSTIBLE % / DENSITE THEORIQUE	95,21	[10] p 32
G/CM ³	10,435	Calcul
MASSE UO ₂ / CRAYON (G)	1934,87	Calcul
MASSE MOLAIRE UO ₂ ENRICHI 3,7%(G/MOL)	269,888	[10] + Calcul
UO ₂ / CRAYON (MOL)	7,169	Calcul
VOLUME LIBRE INITIAL / CRAYON (CM ³)		
- BU = 0 GWJ/T U	19,27 +/- 0,06	[10] p 53
- BU = 30 GWJ/T U	17,3 +/- 0,8	[10] p 53
- BU = 38 GWJ/T U	14,0 +/- 0,8	[10] p 53
- BU = 47 GWJ/T U	13,6 +/- 0,8	[10] p 53
- BU = 56,5 GWJ/T U	13,1 +/- 0,8	[10] p 53
VOLUME LIBRE / UO ₂ INITIAL (CM ³ /MOL)		
- BU = 0 GWJ/T U	2,688	Calcul
- BU = 30 GWJ/T U	2,413	Calcul
- BU = 38 GWJ/T U	1,953	Calcul
- BU = 47 GWJ/T U	1,897	Calcul
- BU = 56,5 GWJ/T U	1,827	Calcul
PRESSION INTERNE (BARS)		
- BU = 0 GWJ/T U A 1000°C	55,0 (HE)	Calcul (UO ₂ standard en conditions nominales)
- BU = 30 GWJ/T U A 1000°C	62,0 (HE + s [XE+KR])	
- BU = 30 GWJ/T U A 1000°C	63,8 (HE + t [XE+KR] + GF)	
- BU = 30 GWJ/T U A 1500°C	86,4 (HE + s [XE+KR])	
- BU = 30 GWJ/T U A 1500°C	117,0 (HE + t [XE+KR] + GF)	

Annexe 2

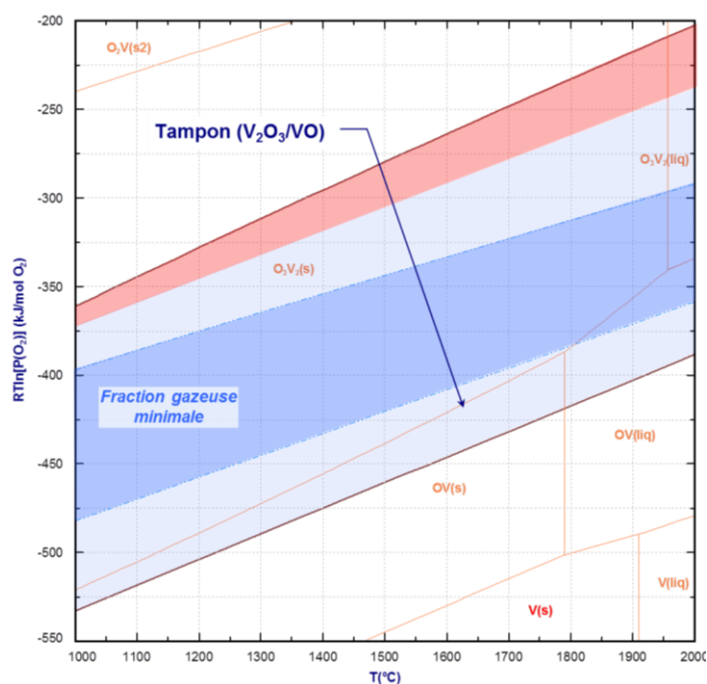
Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction des différents candidats par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux



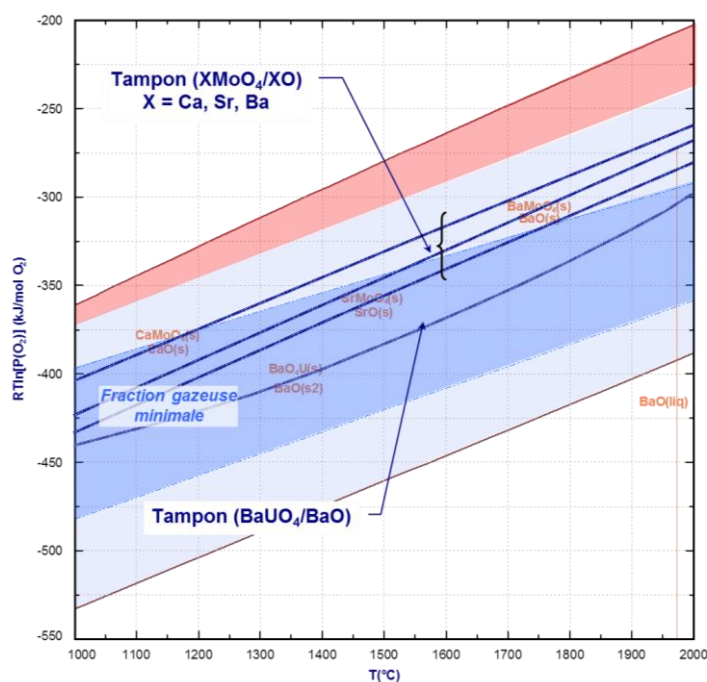
a) Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction du chrome par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux



b) Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction du titane par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux



c) Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction du vanadium par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux



d) Position des systèmes tampons d'oxydo-réduction des éléments Ba, Sr et Ca par rapport aux zones d'acceptabilité selon la spéciation des produits de fission gazeux

Annexe 3

Détermination des capacités tampons des différents couples rédox des candidats potentiels pour le contrôle de la pression partielle en oxygène

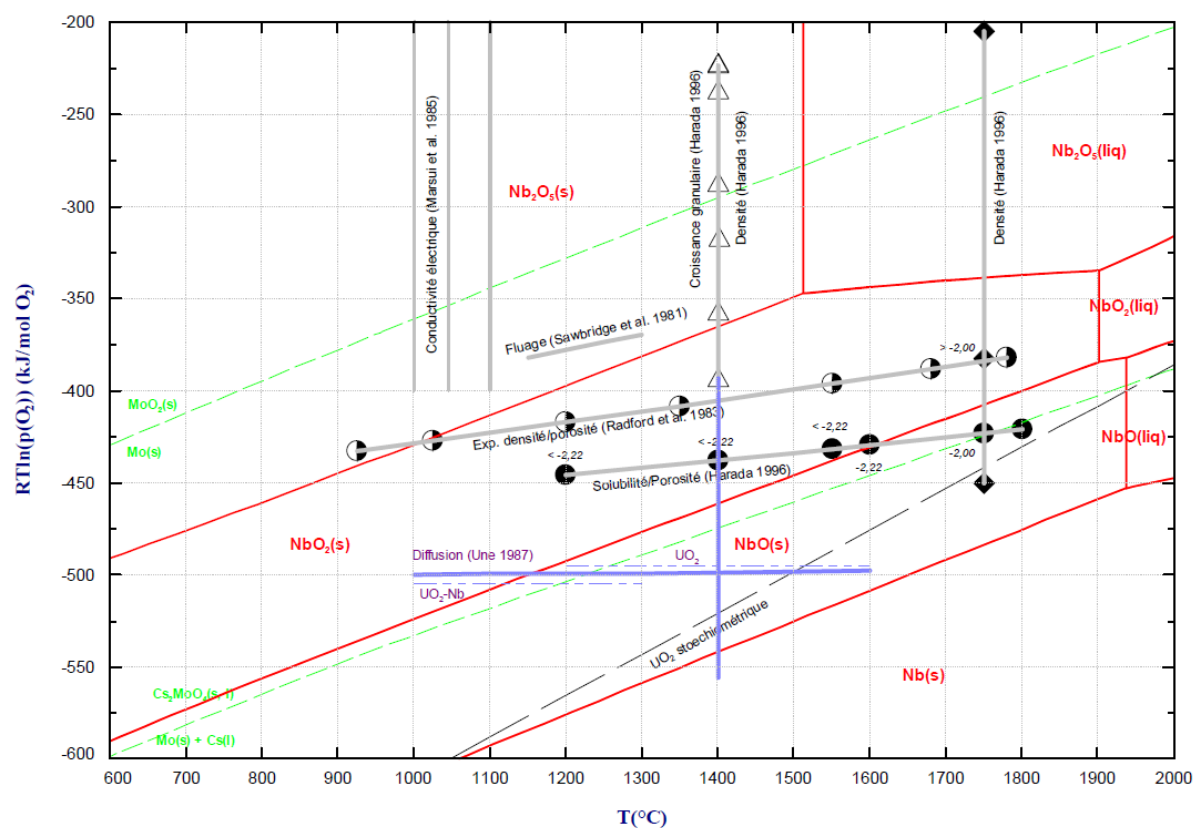
	Réactions d'oxydo-réduction	Capacité tampon (mol O. mol ⁻¹ M)
Chrome		
Cr₂O₃/CrO	$\text{CrO} + \frac{1}{2} \text{O} \leftrightarrow \text{CrO}_{3/2}$	0,5
Cr₂O₃/Cr	$\text{Cr} + \frac{3}{2} \text{O} \leftrightarrow \text{CrO}_{3/2}$	1,5
CrO/Cr	$\text{Cr} + 1 \text{O} \leftrightarrow \text{CrO}$	1
Titane		
TiO₂/Ti₄O₇	$\text{TiO}_{7/4} + \frac{1}{4} \text{O} \leftrightarrow \text{TiO}_2$	0,25
Ti₄O₇/Ti₃O₅	$\text{TiO}_{5/3} + \frac{1}{12} \text{O} \leftrightarrow \text{TiO}_{7/4}$	0,083
Vanadium		
V₂O₃/VO	$\text{VO} + \frac{1}{2} \text{O} \leftrightarrow \text{VO}_{3/2}$	0,5
Niobium		
Nb₂O₅/NbO₂	$\text{NbO}_2 + \frac{1}{2} \text{O} \leftrightarrow \text{NbO}_{5/2}$	0,5
NbO₂/NbO	$\text{NbO} + 1 \text{O} \leftrightarrow \text{NbO}_2$	1
Baryum		
BaUO₄/BaO	$\text{BaO} + \text{UO}_2 + 1 \text{O} \leftrightarrow \text{BaUO}_4$	1

Annexe 4

Conditions expérimentales des essais de comportement des combustibles UO_2 dopés niobium publiés dans la littérature [Riglet, 2012]

Les chiffres en italiques indiquent la solubilité estimée du niobium dans UO_2 .

Nb - O_2



Annexe 5

Tableau récapitulatif des différentes conditions de dopage avec Nb₂O₅ [Dooies, 2008]

Dopant	Reference	Dopant Concentration	Sintering Atmosphere	Temperature (°C)	Time (h)	Grain Size (µm)	% Increase
Nb ₂ O ₅	Killeen	0.1 at%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	7	0%
		1.0 at%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	28	300%
	Sawbridge	0.25 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	24–30	-
		0.4 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	28–32	-
		0.5 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	43	-
		0.6 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	28–32	-
		0.8 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	28–32	-
		1.0 mol%	Not quoted	Not quoted	Not quoted	25	-
	Assmann	0.3 wt%	Reducing	1750	2	30–35	220%
		0.5 wt%	Reducing	1750	2	40–50	350%
		0.5 wt%	Oxidative	1100	1	2–15	-20%
		0.05–0.5 mol% metal	Hydrogen	Six steps from 925 - 1780	1 hour at each step	20.1–50.5	343%
	Radford	0.3 wt%	Wet hydrogen	1700	3	30	500%
	Harada	0.05–1.0 wt% metal	Hydrogen	1700	4	14–56	250%
	Ohai	0.05–1.0 wt% metal	Hydrogen	1600	4	9–31	100%

Annexe 6

Techniques expérimentales

1) Introduction

Cette annexe décrit les principales techniques de caractérisation utilisées tout au long de ces travaux, regroupées selon leur finalité :

- Caractérisations classiques
 - o Caractérisation de poudres
 - o Caractérisation de pastilles
 - o Autres techniques
- Caractérisations spécifiques
- Caractérisations fines

Les équipements dits « classiques » seront décrits assez sommairement car ils sont utilisés couramment en métallurgie des poudres et de ce fait mieux connus de tous. En revanche, les équipements moins usuels ou plus spécifiques aux caractérisations fines feront l'objet d'une présentation plus détaillée.

2) Techniques de caractérisation classique

2.1) Caractérisation de poudres

Afin d'obtenir une connaissance la plus complète d'une poudre il est souvent nécessaire de croiser plusieurs techniques de caractérisations. Trois techniques ont été mises en œuvre :

- la granulométrie laser voie humide, qui permet d'accéder à une distribution en taille des particules et des agglomérats,
- l'analyse BET, qui permet d'accéder à la surface spécifique,
- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), qui permet d'appréhender la morphologie des entités constituant la poudre.

2.1.1) Granulométrie laser

La caractérisation de la distribution granulométrique est effectuée grâce à un granulomètre laser par voie humide de marque Beckman Coulter, modèle LS 13320. L'échantillon pulvérulent est mis en suspension dans l'eau additionnée d'un dispersant (dans notre cas le DAXAD 15). La répartition granulométrique est déterminée par la technique de diffraction de la lumière laser [Gran, 2002]. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre les particules de poudre et le faisceau laser incident. L'application des ultrasons permet une meilleure dispersion du produit en détruisant plus ou moins les agglomérats selon leur cohésion. Cette méthode permet donc également d'appréhender la solidité des agglomérats et leur résistance à se dés-agglomérer en milieu liquide sous l'action des ultrasons.

Une analyse est constituée de plusieurs mesures : une première sans ultrason puis cinq avec chacune une application de 60 secondes d'ultrasons et enfin une dernière où les ultrasons sont appliqués pendant 300 secondes sur l'échantillon.

Les courbes présentées dans cette étude, donnant le pourcentage volumique en fonction de la taille des particules de la poudre, sont :

- la 1^{ère} mesure sans ultrason qui présente une simple dispersion ;
- la 7^{ème} mesure (soit un total de 10 min d’ultrasons) où la dés-agglomération est la plus élevée. Cependant, nous pouvons noter que, pour des poudres avec des particules très fines, l’application d’ultrasons provoque parfois une agglomération des particules.

2.1.2) B.E.T. (Théorie Brunauer, Emmett et Teller)

L’analyse de la surface spécifique des échantillons a été réalisée à l’aide du matériel ASAP 2020 (Analyser Surface Area and Porosimetry) du fabricant MICROMERITRICS. L’analyse se fait par la méthode B.E.T. avec une précision relative de 5 %. Cette théorie repose sur l’adsorption d’un gaz à la surface « libre » d’un échantillon solide [Babaa, 2004]. Le gaz utilisé pour nos analyses est l’azote. Après dégazage par chauffage sous vide, la poudre est ensuite mise en présence du gaz, à 150°C dans notre cas. L’azote va s’adsorber à la surface de chacune des particules auxquelles il a accès pour former une monocouche. Grâce à la connaissance du volume de cette monocouche et de la masse de l’échantillon, la surface spécifique de l’échantillon peut être déduite.

Remarque : si nous considérons des particules denses et sphériques ayant toutes le même diamètre, la 1^{ère} approche de la surface spécifique (ss) est donnée par la relation :

$$ss = \frac{6}{\rho \times D}$$

où : **ss** est la surface spécifique (cm².g⁻¹),
ρ est la masse volumique (g.cm⁻³),
D est le diamètre (μm).

2.1.3) Microscopie Electronique à Balayage associée à l’analyse par Energie Dispersive de rayons X

L’observation de la morphologie des poudres est réalisée à l’aide d’un microscope électronique à balayage (MEB). L’appareil utilisé est un FEI Nova Nano SEM 450. Un MEB permet d’obtenir des images en haute résolution de la surface d’un échantillon. Un canon à électrons permet l’émission d’un faisceau monochromatique d’électrons qui est accéléré dans une colonne puis focalisé sur l’échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. L’interaction entre les électrons du faisceau monochromatique et l’échantillon conduit à l’émission d’électrons par l’échantillon (**Figure 98**). Ces électrons (secondaires ou rétrodiffusés) sont collectés par différents détecteurs. Les images peuvent être obtenues en mode électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés. Le mode électrons secondaires permet d’obtenir des informations sur la topographie du matériau (taille, relief de la poudre...) car les électrons éjectés proviennent de la surface de l’échantillon (quelques nanomètres). Le mode électrons rétrodiffusés permet d’obtenir des informations sur le contraste de phases car les électrons émis proviennent de couches plus profondes du matériau. Le matériau émet également des rayons X qui permettent de réaliser une analyse élémentaire de ce dernier. C’est le principe de l’analyse par Energie Dispersive des rayons X (EDS ou EDX). Chaque élément émet un spectre de rayons X caractéristique. Cette technique couplée à l’imagerie MEB, permet d’obtenir des cartographies chimiques, des lignes de composition et des pointés chimiques (analyses quantitatives).

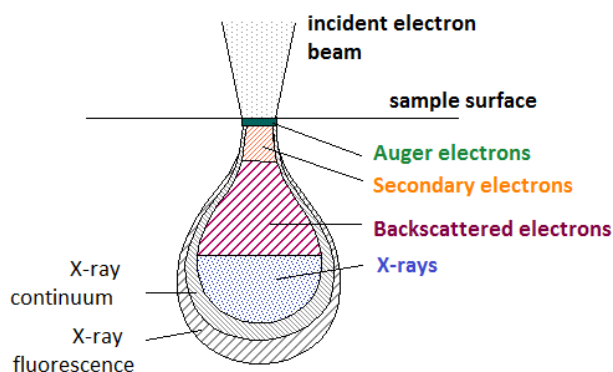


Figure 98 : Emissions de particules lors de l'interaction entre le faisceau d'échantillons et l'échantillon (poire d'interaction)

Les trois détecteurs équipant le MEB sont :

- Un détecteur d'électrons secondaires (marque FEI)
- Un détecteur d'électrons rétrodiffusés (marque FEI)
- Un détecteur de photons X (marque Oxford Instruments)

Sur une poudre, cet appareil permet en particulier de déterminer la taille et la forme des cristallites, des agrégats et des agglomérats. Le résultat reste toutefois qualitatif du fait de la très faible quantité d'échantillon nécessaire à l'analyse (~ 50 à 100 mg). L'examen MEB est donc complémentaire de la granulométrie laser pour déterminer la taille des particules ou l'état d'agglomération.

2.2) Caractérisation des pastilles

Pour la majorité des expériences réalisées durant cette thèse, les pastilles sont caractérisées classiquement après frittage : mesure de la densité puis caractérisations microstructurales.

2.2.1) Détermination de la densité

Le densité d'un échantillon est le rapport de sa masse volumique sur la masse volumique d'un corps pris comme référence. La masse volumique ρ (g.cm^{-3}) de l'échantillon peut être déterminée de deux manières différentes :

- à partir de mesures géométriques : c'est la *masse volumique géométrique*.
- à partir de mesures par immersion de l'échantillon dans un liquide : c'est la *masse volumique hydrostatique*.

Les densités (d) sont ensuite exprimées en fonction de la densité théorique du corps de référence :

$$d = \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100 (\% d_{\text{th}})$$

où $\rho_{\text{échantillon}}$ est la masse volumique de l'échantillon (g.cm^{-3})

$\rho_{\text{théorique}}$ est la masse volumique du matériau en théorie (g.cm^{-3})

Dans le manuscrit, lorsque ce n'est pas précisé, c'est la densité géométrique qui est donnée.

2.2.1.1) Densité géométrique

La densité géométrique est donnée par la masse de l'échantillon dans l'air sur son volume. Cette technique peut être utilisée sur les échantillons crus ou frittés de géométrie connue. La masse est déterminée à l'aide d'une balance METTLER Toledo XS205. La hauteur est déterminée à l'aide d'un micromètre de marque SONY, de modèle M30, le diamètre à l'aide d'un micromètre laser Keyence de modèle LS7030. Pour une pastille frittée, cette dernière ayant généralement une forme de « diabolo » (le diamètre à mi-hauteur est plus faible que ceux pris aux extrémités après frittage), le diamètre moyen est calculé selon la formule :

$$D_{\text{moy}} = \frac{D_1 + 4 \times D_2 + D_3}{6}$$

Où D_1 est le diamètre pris à 1 mm du bord supérieur de la pastille,
 D_2 est le diamètre à mi-hauteur de la pastille,
 D_3 est le diamètre pris à 1 mm du bord inférieur de la pastille.

L'incertitude sur la densité géométrique est égale à $\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$, soit 0,2 % de la densité théorique.

2.2.1.2) Densité hydrostatique

La technique d'immersion est plus précise que la mesure géométrique car elle ne prend pas en compte la géométrie de la pastille. L'échantillon est plongé dans un liquide mouillant de température et de masse volumique connues. Le liquide, de l'éthanol dans notre cas, va imprégner l'échantillon et remplir la porosité ouverte de ce dernier. Cette étape est réalisée sous vide primaire pour garantir un remplissage total de la porosité ouverte. Trois pesées sont réalisées sur l'échantillon : pesée de l'échantillon sec à l'air (masse sèche), pesée de l'échantillon imprégné immergé dans l'éthanol (masse immergée) et pesée de l'échantillon imprégné à l'air (masse humide). Ces trois pesées permettent la détermination de la masse volumique, la fraction volumique de porosité ouverte P_{ouv} et la fraction volumique de porosité fermée P_{ferm} selon les formules :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{m_s \times \rho_{\text{éthanol}}}{m_h - m_i}, \quad P_{\text{ouv}} = 100 \times \frac{m_i - m_s}{m_i - m_h} \quad \text{et} \quad P_{\text{ferm}} = 100 \times \left(\frac{\rho_{\text{éch}}}{\rho_{\text{th}}} \right) - P_{\text{ouv}}$$

Où $\rho_{\text{éthanol}}$ est la masse volumique de l'éthanol,
 m_s est la masse de l'échantillon sec pesé dans l'air,
 m_h est la masse de l'échantillon imprégné pesé dans l'air,
 m_i est la masse de l'échantillon imprégné immergé dans l'éthanol.

L'incertitude sur les densités hydrostatiques est de $\pm 0,1 \%$ de la densité théorique, celle sur les fractions volumiques de porosités ouverte et fermée est égale à 0,1 % vol.

2.2.2) Examens céramographiques

L'analyse céramographique de la microstructure des échantillons frittés demande une préparation préalable.

2.2.2.1) Préparation des échantillons

Les échantillons sont tout d'abord découpés (axialement ou radialement) au moyen d'une scie à fil. Lors d'une découpe radiale les disques sont collés sur des plots car l'épaisseur du tronçon est relativement fine (< 1 mm). Pour les découpes axiales, les échantillons sont enrobés à froid dans une résine époxy mélangée à un durcisseur. Cette étape permet de faciliter la manipulation des échantillons. Après séchage de la résine (~ 10 h), ils sont ensuite polis au moyen d'une succession de papiers abrasifs (disques SiC) de plus en plus fins pour terminer avec une pâte diamantée conférant le poli optique final requis. Les polisseuses à plateau rotatif utilisées (Buehler – modèle Vector) sont automatiques. La durée de chaque polissage s'étend de 20 à 120 secondes et, entre chaque polissage, l'échantillon est placé dans un bac à ultrasons pendant trois minutes pour en nettoyer la surface. A la fin de cette étape, un échantillon avec une surface « miroir » est alors obtenu. Un examen est ensuite réalisé grâce à un microscope optique de marque OLYMPUS, modèle DSX-500.

2.2.2.2) Détermination de la taille de grains

La microstructure de l'échantillon est révélée par une attaque chimique (ou thermique) de la surface polie. La réactivité de l'acide varie selon l'orientation cristallographique des grains ce qui induit des différences de réflectivité (coloration des grains). La révélation des joints de grains est due au désordre cristallographique important et à la présence d'impuretés. La solution utilisée pour UO_2 dopé niobium contient 20 ml d'eau distillée, 2 ml d'eau oxygénée et 1 ml d'acide sulfurique. Après révélation de la microstructure et donc des grains de l'échantillon, ce dernier est observé au microscope optique. La taille des grains est ensuite déterminée par la méthode des intercepts avec une incertitude relative égale à ± 20 %.

2.3) Autres techniques de caractérisation « classique »

Tout au long de cette étude la cinétique de densification lors du frittage a été suivie au moyen d'un dilatomètre. Le suivi de l'évolution de la masse de l'échantillon durant un cycle thermique (thermogravimétrie) ou encore le contrôle des phases en présence par diffraction des rayons X ont également été mis en œuvre durant cette thèse.

2.3.1) Dilatométrie

De nombreux traitements thermiques de frittage ou de recuit ont été réalisés dans un dilatomètre vertical SETARAM® (modèle DHT 2050). Le principe de cet équipement consiste à suivre en fonction de la température la variation de hauteur de l'échantillon grâce à un capteur de déplacement. Entre le palpeur et l'échantillon, une galette en alumine d'un millimètre d'épaisseur est placée pour éviter toute altération de la surface de l'échantillon. Un suivi se fait simultanément sur une référence en alumine avec un palpeur de référence. Le dispositif est relié à un ordinateur qui contrôle les données d'entrée (cycle thermique imposé) et enregistre les mesures (temps, température, hauteur de l'échantillon, hauteur de la référence).

Les températures sont mesurées à l'aide de deux thermocouples : l'un placé au plus près de l'échantillon et un près de la référence. Sous conditions réductrices ($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$), le thermocouple

utilisé est en tungstène rhénium. Sous conditions plus oxydantes (argon ultra pur), le thermocouple utilisé est en platine rhodium. Le débit gazeux est de 3 l.min⁻¹. Deux atmosphères ont été utilisées pour ces traitements : Ar/5% H₂ et argon ultra pur, avec un changement possible d'atmosphère pendant l'essai. Les échantillons introduits sont des comprimés crus d'un diamètre d'environ 10 mm et d'une hauteur d'environ 12 mm.

Les résultats obtenus sont des courbes de retrait linéaire corrigées de la référence (Δl). Les courbes présentées dans le manuscrit sont les courbes de retrait relatif ($\Delta l/l_0$) obtenus en divisant le retrait par la hauteur initiale de l'échantillon l_0 . Les courbes représentant la vitesse du retrait au cours du traitement peuvent aussi être obtenues en dérivant la courbe de retrait relatif par rapport au temps.

Cet équipement permet dans notre cas de tracer les courbes de retrait longitudinal, ainsi que les vitesses de retrait, nécessaires à la compréhension de la cinétique de densification des échantillons lors d'un traitement thermique.

2.3.2) Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'**analyse thermogravimétrique** consiste à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon durant un cycle thermique imposé sous atmosphère contrôlée au moyen d'une thermobalance de marque NETZSCH, modèle STA 409 C/CD. Les résultats sont corrigés avec un blanc réalisé dans les mêmes conditions. La courbe ATG obtenue permet d'observer les variations de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Cette méthode est donc particulièrement utile à nos travaux pour définir l'évolution des pastilles contenant un couple rédox.

Pour la détermination du rapport O/M, l'échantillon est chauffé sous air jusqu'à une température de 900°C maintenue pendant 1 h pour permettre son oxydation complète en U₃O₈. Le rapport O/M final est calculé à partir de la prise de masse de l'échantillon, selon la formule :

$$\Delta m = \frac{m_{U_3O_8} - m_{UO_{2+x}}}{m_{UO_{2+x}}}$$

où **$m_{U_3O_8}$** est la masse de la poudre sous la forme U₃O₈ donc en fin de traitement thermique (g),
 $m_{UO_{2+x}}$ la masse de la poudre sous la forme UO_{2+x} donc en début de traitement thermique (g).

L'incertitude expérimentale est égale à $\pm 0,01$.

L'**analyse thermique différentielle**, réalisée sur le même équipement, mesure la différence de température entre un échantillon et un corps témoin inerte en fonction du temps et de la température durant un cycle thermique imposé sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet de détecter la présence de changements de phases en mettant à profit les effets thermiques qui accompagnent ces changements (endo- ou exothermiques). Dans la thèse, cette technique a été notamment utilisée pour mettre en évidence la présence d'une phase liquide. Le blanc a été réalisé dans les mêmes conditions que l'expérience avec un creuset vide. Malgré l'application de la correction (blanc), il subsiste une dérive de la ligne de base assez importante car la référence étant un creuset vide, elle ne présente pas des caractéristiques thermiques exactement identiques à celles de l'échantillon.

Ces deux méthodes (ATG et ATD) peuvent être couplées afin d'associer les variations de masse à l'effet thermique.

2.3.3) Diffraction des Rayons X (DRX)

L'identification des phases présentes dans un échantillon, solide ou sous forme de poudre, a été réalisée grâce à un diffractomètre des rayons X Bruker D8 Advance. Le principe est le suivant : l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique qui interagit avec le nuage électronique des atomes. Le faisceau lumineux est diffracté dans des directions spécifiques. Les rayons diffusés par les atomes interfèrent entre eux, et seuls ceux qui sont en phase (interférences constructives) sont diffractés (loi de Bragg).

Les résultats se présentent sous forme de diffractogrammes qui sont traités à l'aide d'un logiciel basé sur les données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data), faisant correspondre les distances inter réticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Cette analyse permet dans notre cas de déterminer les phases cristallines de différentes poudres mais aussi de déterminer leur évolution (oxydation ou réduction d'une phase NbO_x par exemple). La limite de détection de cette analyse est de l'ordre de 4 à 5 % m selon les matériaux et leur état de cristallisation.

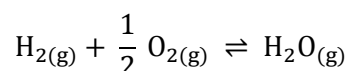
3) Technique de caractérisation spécifique

3.1) Four à PO_2 contrôlée (équipement « ADELAÏDE »)

3.1.1) Principe

Le dispositif ADELAÏDE (Annealing Device for the Electrical and Atomic transport property measurements of uranium based oxIDEs) du laboratoire UO₂ est un four pouvant atteindre 1600°C et dont nous pouvons contrôler la PO_2 dans une plage allant de 10^{-20} à 10^{-30} atm [Garcia, 2015]. Le principe consiste à équilibrer un échantillon d'oxyde solide avec un gaz dont la PO_2 est contrôlée. Ce contrôle est garanti par l'utilisation d'un gaz vecteur approprié (généralement un mélange d'argon et d'argon hydrogéné).

Dans un tel système, l'équilibre est défini par la réaction suivante :



Cet équilibre est caractérisé par la constante K_{eq} :

$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \times \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est la pression partielle de H_2O (atm)

P_{H_2} est la pression partielle de H_2 (atm)

En l'absence d'humidification, c'est donc l'humidité et l'oxygène résiduels dans le gaz porteur qui fixent la P_{O_2} :

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \times \left(\frac{1}{K_{eq}(T)} \right)^2$$

Où T est la température, en K, à laquelle la pression partielle d'oxygène est mesurée.

La constante d'équilibre est :

$$K_{eq}(T) = 1,37 \cdot 10^{-3} \times e^{\frac{29648,36}{T}}$$

Pour les mesures électrochimiques, le principe est le suivant : les sondes sont constituées de zircone dopées à l'yttrium, qui est un conducteur ionique « parfait », maintenue à une température constante égale à 650°C (**Figure 99**). Une face du conducteur est en contact intime avec un couple métal/oxyde de ce métal, l'activité d'oxygène est alors connue. L'autre face est exposée au gaz à analyser. Une différence de potentiel E apparaît aux bornes du conducteur et est donnée par la relation de Nernst :

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{REF}} \right)$$

Où R est la constante des gaz parfait (8,314 kJ.mol⁻¹.K⁻¹),

F est la constante de Faraday,

T est la température (K),

$P_{O_2}^{REF}$ est la pression partielle d'oxygène connue (atm),

P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène du gaz à analyser (atm).

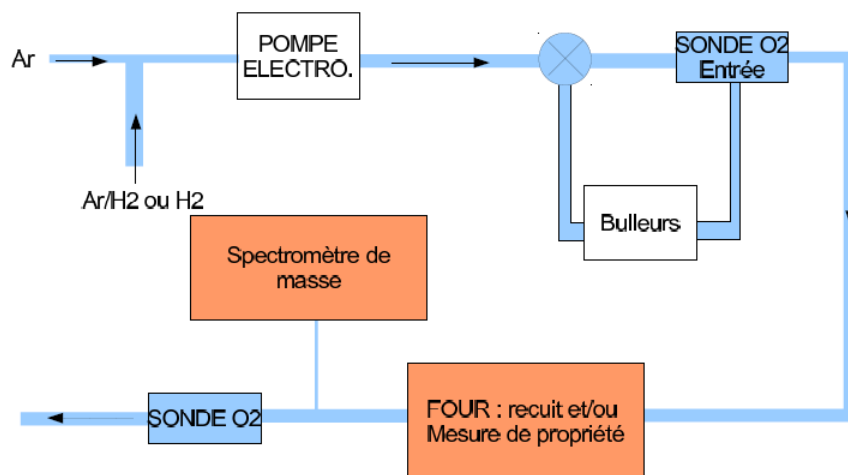


Figure 99 : Schéma de principe du dispositif [Garcia, 2015]

Quatre paramètres peuvent alors être modifiés afin de jouer sur la valeur de la P_{O_2} (et donc la contrôler) :

- Le débit d'Ar,
- Le débit d'Ar/5% H₂,

- Le passage ou non de ce mélange à travers le bulleur ainsi que la température du bulleur,
- La tension aux bornes de la pompe électrochimique.

3.1.2) Procédure expérimentale

Sur cet équipement, la pompe électrochimique est un tube en zircone yttriée platiné (**Figure 100**Erreur ! Source du renvoi introuvable.). Les expériences ont été menées sous des mélanges d'Ar/H₂ dans un four où la pression partielle d'oxygène est directement contrôlée en ajustant le ratio entre Ar et Ar/5% H₂. De plus, le contrôle de la P_{O₂} peut aussi être effectué en introduisant une certaine quantité d'oxygène à travers la pompe d'oxygène d'yttria stabilisé à la zircone. Ce dernier contrôle se fait en ajustant le courant (loi de Faraday). En effet, la mesure de l'intensité garantit une maîtrise complète des pressions partielles et en particulier de la P_{O₂} à laquelle est exposé l'échantillon.

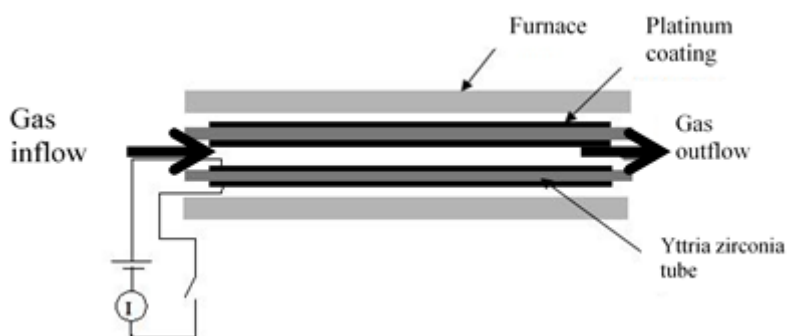


Figure 100 : Schéma du four de l'équipement ADELAÏDE

Les mesures de propriétés électriques sont réalisées sur des échantillons rectangulaires avec les côtés parallèles et dont les côtes géométriques et la densité sont connues. Pour mesurer la conductivité électrique des échantillons, nous avons utilisé une mesure dite 4 points afin de s'affranchir d'une grande partie des problèmes liés aux résistances de contact et aux résistances des fils. La **Figure 101** présente une photo et un schéma du montage expérimental. Au niveau des extrémités de l'échantillon (contacts 1 et 4) sont placées des bobines de platine pour fournir un courant horizontal I d'une extrémité à l'autre. Les contacts 2 et 3 (jonctions en platine) placés au bas de l'échantillon permettent de mesurer la tension V sur une longueur fixe L entre les deux, grâce à un potentiomètre d'impédance très grande (de l'ordre de $10^{12} \Omega$). Pour une mesure possible et réussie, l'échantillon doit être en contact avec les 4 sondes.

La grandeur mesurée est la résistance R , qui est réalisée à l'aide d'un galvanostat ou d'un détecteur synchrone ($V = R \times I$). Pour passer à la conductivité, il suffit de connaître la section efficace S de l'échantillon et la longueur L et d'appliquer la formule :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S}$$

où σ est la conductivité électrique ($S.m^{-1}$)
 R est la résistance de l'échantillon (Ω)
 L est la longueur entre les contacts 2 et 3 (m)
 S est la section efficace de l'échantillon (m^2)

L'erreur relative sur la conductivité électrique d'un échantillon est estimée entre 10 et 15 %.

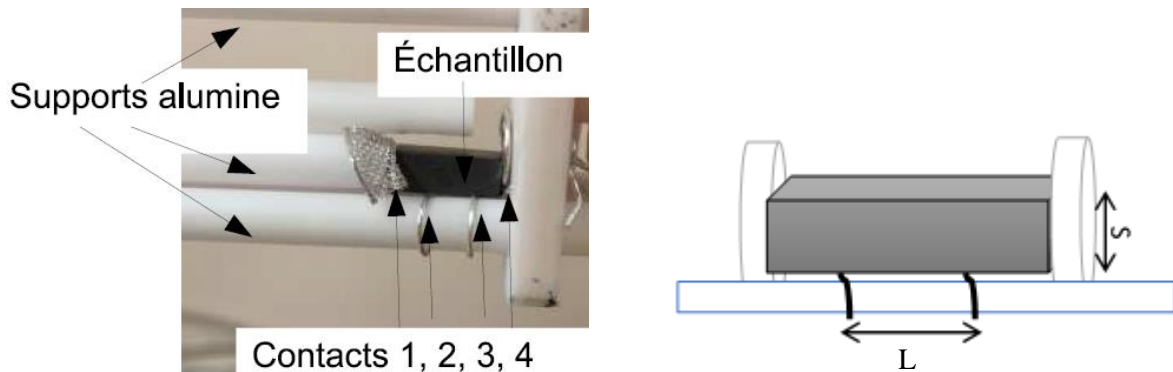


Figure 101 : Photo et schéma du système de porte échantillon pour la mesure 4 points [Garcia, 2015]

4) Techniques de caractérisations fines

4.1) Spectroscopie d'Absorption des rayons X

4.1.1) Principe

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) est une technique permettant d'obtenir des informations au niveau moléculaire d'un élément. Elle permet de caractériser le degré d'oxydation de l'atome absorbeur ainsi que sa structure locale (distance interatomique, nature et nombre de voisins autour de l'atome absorbeur). Cette technique peut sonder tous types d'atomes et s'appliquer à n'importe quel type de matériau (solide ou liquide). Sa résolution est subatomique (Å).

Le principe repose sur les phénomènes d'interaction entre les photons X et la matière, plus particulièrement sur l'effet photoélectrique (soit l'éjection d'un atome de cœur d'un élément chimique donné). Cet électron, selon son énergie, va soit peupler un niveau vide (niveau de valence) soit interagir avec les cortèges électroniques des atomes voisins.

L'échantillon est soumis à un flux de photons X ; lorsque l'énergie du faisceau incident est suffisante pour créer l'éjection d'un atome de cœur, une augmentation importante du coefficient d'absorption est observée : c'est le seuil d'absorption. Les énergies des seuils sont donc égales aux énergies de liaisons des électrons des différentes couches. Les seuils d'absorption notés K, L₁, L₂, L₃ et M₁ correspondent respectivement à l'excitation d'un électron des orbitales 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s.

Expérimentalement, la grandeur physique mesurée est le coefficient d'absorption $\mu(E)$ qui décrit l'absorption des rayons X en fonction de l'énergie incidente E. D'après la loi de Beer-Lambert, ce coefficient dépend de l'intensité du rayonnement incident I_0 ainsi que du rayonnement transmis I_t . Nous avons alors :

$$I_t(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x}$$

où I_t est l'intensité transmise,
 I_0 est l'intensité incidente,
 x est l'épaisseur de l'échantillon.

L'analyse en spectroscopie d'absorption des rayons X et donc la mesure du coefficient d'absorption $\mu(E)$ peut alors se faire selon deux modes :

- *En transmission* : $\mu(E)$ est directement déterminée par l'étude de l'intensité transmise par le rayonnement. La formule pour l'obtenir est alors :

$$\mu(E) = -\frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_t(E)}{I_0(E)} \right)$$

- *En fluorescence* : l'absorption est indirectement déterminée par le rayonnement de fluorescence de l'élément émis suite à la réorganisation du nuage électronique. La formule pour l'obtenir est alors de type $\mu(E) \propto I_f/I_0$ avec I_f représentant l'intensité de fluorescence.

Lors de nos expériences, les spectres ont été collectés en fluorescence car la teneur en niobium est très faible (0,8 % m) et l'échantillon trop épais. Le signal obtenu en fluorescence est directement proportionnel au coefficient d'absorption de l'atome central d'intérêt [Ablett, 2005]. Dans le cas d'échantillons épais, la collection de spectre en fluorescence mène alors à un problème de réabsorption [Troger, 1992] qui est une réduction dépendant de l'énergie dans l'amplitude des spectres. Les spectres obtenus en fluorescence X sont donc distordus à cause des effets de réabsorption et de ce fait des corrections sont requises. Dans ce travail, nous n'avons pas corrigé cette réabsorption, c'est pour cela que les spectres sont affinés en dérivée première et les combinaisons linéaires sont de moindre qualité sur ID21. Sur MARS, ce problème est moins accentué car l'énergie est plus forte.

La méthode consiste donc à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Les spectres d'absorption obtenus sont du type de celui de la **Figure 102**. Nous distinguons trois parties, définies par une gamme d'énergie du photon incident et d'un processus électronique propre.

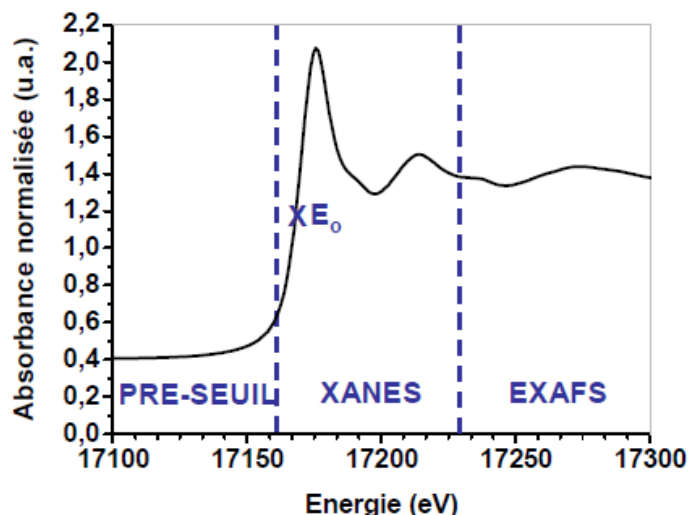


Figure 102 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X

Pré-seuil

La région appelée pré-seuil est définie par une énergie du photon inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 de l'atome sondé. Il n'y a pas absorption.

XANES

La région suivante, située autour du seuil d'absorption E_0 (elle s'étend de quelques eV en dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV après), constitue la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). L'onde du photoélectron est rétrodiffusée par plusieurs voisins, c'est un régime de diffusion multiple (avec les atomes environnants). Dans ce domaine d'énergie, nous pouvons définir :

- l'**état d'oxydation** de l'élément sondé, par la détermination de la valeur de l'énergie du seuil d'absorption.
- l'**ordre local** autour de l'atome absorbeur. La forme du XANES est en effet directement liée à la symétrie locale du composé. L'intensité du pré-seuil est plus importante pour un composé présentant une symétrie tétraédrique.

La **raie blanche** se trouve au maximum du seuil d'absorption (c'est le premier pic du spectre). Elle peut être suivie de quelques oscillations (appelées **résonances**) avant la partie EXAFS.

EXAFS

La région à plus hautes énergies correspond à l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). La diffusion simple devient dominante dans ce domaine : l'onde photoélectronique est diffusée par un seul voisin. Cette partie du spectre se compose de nombreuses oscillations dues aux interférences entre les atomes qui vont varier en fonction de l'énergie du faisceau incident, faisant varier l'absorption. Les paramètres suivants peuvent alors être caractérisés :

- la **nature des voisins** de l'élément absorbeur,
- le **nombre de ces voisins**,
- la **distance entre ces voisins et l'élément absorbeur**,
- le **désordre** au sein du matériau, défini par le coefficient de Debye-Waller.

Le signal EXAFS est décrit par la fonction $\chi(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption de l'atome dans l'échantillon
 $\mu_0(E)$ est le coefficient d'absorption de l'atome isolé (appelé coefficient d'absorption atomique)

Pour relier cette fonction aux paramètres structuraux, il est indispensable de convertir l'énergie E en vecteur d'onde k du photoélectron. Cette transformation donne alors la grandeur $\chi(k)$:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k))$$

Cette relation met en jeu deux types de paramètres :

- les paramètres structuraux : N_j le nombre de voisins de type j , R_j la longueur effective du chemin j entre les atomes émetteurs et rétrodiffuseurs, σ_j est le facteur de Debye-Waller qui correspond aux désordres statistiques et thermiques pour le chemin de diffusion j .
- les paramètres électroniques : $f_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion des N_j atomes voisins de type j , δ_j est le déphasage dû à l'atome absorbeur.

4.1.2) Synchrotron

Ce type d'analyse nécessite un flux de rayons X très intense à énergie variable et de ce fait la technique SAX a été développée exclusivement sur des installations de rayonnement synchrotron.

4.1.2.1) Ligne de lumière

Les expériences ont été menées sur deux lignes de lumière différentes : MARS et ID21. Une ligne de lumière est une installation expérimentale d'un centre de rayonnement synchrotron. Le rayonnement y est recueilli, sélectionné, focalisé et dirigé vers l'échantillon à étudier. Chaque ligne a son propre domaine d'énergie, et peut proposer des techniques d'analyse différentes (SAX, DRX...).

Aux extrémités des lignes de lumière, nous trouvons un ensemble optique, un poste d'analyse et un détecteur. L'optique permet de transformer le rayonnement sortant de la ligne de lumière en un rayonnement adapté à l'utilisation souhaitée. Il est constitué de monochromateurs (permettant de sélectionner une longueur d'onde), de miroirs et de dispositifs de focalisation.

Ligne de lumière MARS (SOLEIL)

Les expériences sur la ligne MARS au synchrotron SOLEIL (Saclay) sont menées sous un mode où l'anneau est à 430 mA. L'énergie du photon est scannée de 17,6 à 22,4 keV pour la raie K du niobium (18 986 eV). Un monochromateur double cristal Si(220) est utilisé ce qui permet un flux principal d'environ 10^9 photons par seconde. Le faisceau monochromateur a été concentré sur $12 \times 13 \mu\text{m}^2$. Le détecteur est en Germanium (Ge) et sa résolution de 250 eV.

Ligne de lumière ID21 (ESRF)

Les expériences sur ID21 au synchrotron ESRF (Grenoble) sont menées sous un mode où l'anneau est à 430 mA. L'énergie du photon est scannée de 2,33 à 2,45 keV pour la raie L_3 du niobium. Un monochromateur double cristal Si(111) est utilisé ce qui permet un flux principal de photons d'environ 10^9 photons par seconde. Dans le cas de l'étude du niobium, la calibration s'est faite sur la raie L_3 du niobium à 2 371 eV. Le faisceau monochromateur a été concentré sur $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Le détecteur est un Silicon Drift Detector (SDD) et a une résolution de 250 eV.

4.1.3) Préparation des échantillons

Les lignes d'un synchrotron imposent des restrictions sur l'activité des échantillons radioactifs tels que l' UO_2 que nous étudions. Seule une faible quantité de matière peut y être analysée et ceci sous un double confinement.

Pour la ligne MARS, le double confinement est assuré de la manière suivante :

- un scotch Kapton qui assure la première barrière de confinement. Le kapton est choisi car il est transparent vis-à-vis des rayons X et il est résistant mécaniquement, thermiquement et à l'irradiation. L'échantillon est placé au centre d'un scotch kapton ($25 \mu\text{m}$ de kapton + $35 \mu\text{m}$ de colle pour une épaisseur totale de $60 \mu\text{m}$) de dimensions $25 \times 50 \text{ mm}^2$. Une feuille de kapton

de 25x50 mm² pour une épaisseur de 8 µm, recouvrant donc complètement le scotch, est ensuite placée sur l'échantillon (**Figure 103**).

- un dôme en PEEK (de l'anglais Poly Ether Ether Ketone) qui assure la deuxième barrière de confinement (**Figure 104 (a)**). L'échantillon confiné est collé sur un scotch carbone double face pour le maintenir.

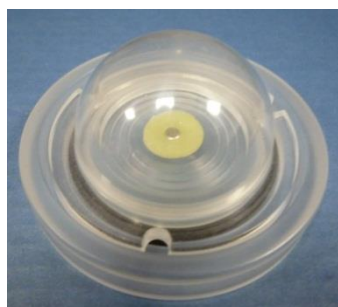
Pour la ligne ID21, le double confinement est assuré de la manière suivante :

- l'échantillon est placé au centre d'un scotch kapton (**Figure 103**) qui est ensuite recouvert d'une feuille ultralène. L'ultralène va coller au scotch et créer le confinement. Le tout est ensuite placé entre deux feuilles ultralène.
- le deuxième confinement se fait sur la ligne en plaçant l'échantillon dans un support clip (**Figure 104 (b)**).

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de quadrilatères de longueur 7 mm, de largeur 5 mm et d'épaisseur comprise entre 500 et 610 µm. Chaque échantillon possède une masse comprise entre 135 et 305 mg correspondant à une masse équivalente en U métal comprise entre 134 et 303 mg.



Figure 103 : Exemple d'un échantillon confiné au sein d'un scotch Kapton



(a)



(b)

Figure 104 : Vue d'ensemble d'un porte-échantillon (a) sur la ligne Mars (dôme PEEK) et (b) sur la ligne ID21 (support clip)

4.1.3.1) Préparation des références

Les références de niobium sont : Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅. La référence Nb est une feuille de niobium métallique d'épaisseur 0,25 mm. Les échantillons de référence NbO, NbO₂ et Nb₂O₅ ont été préparés en diluant les poudres dans de la cellulose pour obtenir des pastilles de transmission.

4.1.4) Traitement des résultats (XANES)

Le logiciel ATHENA [Ravel, 2005] est utilisé pour extraire les oscillations du spectre XANES (et EXAFS). L'affinement des courbes est ensuite effectué sur le logiciel ARTEMIS [Ravel, 2005] en k²

et k^3 . Les phases et les amplitudes des chemins de diffusion ont été calculées avec le code *ab initio* FEFF8.40 [Rehr, 1998].

Le logiciel ATHENA a été utilisé pour normaliser les spectres d'absorption brut et de corriger le phénomène d'auto-absorption. L'enlèvement du pré-seuil et la normalisation (ordre 2) ont été obtenus en utilisant des fonctions linéaires. La ligne du pré-seuil des spectres XANES a été prise entre - 40 et - 23 eV par rapport à la position du E_0 . Le E_0 a été choisi comme le maximum de la première dérivée seconde. Les lignes avant le seuil (pré-seuil) et après le seuil (post-seuil) sont déterminées afin de retirer l'absorption des autres éléments (parallèles).

Pour déterminer le degré d'oxydation du Nb, les spectres XANES sont comparés à des données collectées sur des composés de référence (Nb, NbO, NbO₂ et Nb₂O₅). Les fractions molaires des espèces cationiques sont déterminées par combinaison linéaire des spectres expérimentaux et de référence (Cf. § 5.2.2.2). Les affinements sont réalisés entre -20 et + 30 eV autour de la position du seuil d'absorption. Ces affinements peuvent être faits soit en énergie soit en dérivée première de l'énergie. La qualité d'une combinaison linéaire est déterminée par le facteur R déterminé par la relation [Ravel, 2009] :

$$\text{Facteur R} = \frac{\text{somme } ((\text{exp} - \text{fit})^2)}{\text{somme}(\text{exp}^2)}$$

Une combinaison linéaire est de bonne qualité si le facteur R est inférieur à 2 %.

Les spectres obtenus sur ID21 sont ajustés en dérivée première de l'énergie (normalisée) en raison du problème de réabsorption non corrigée (spectres collectés en fluorescence) [Troger, 1992]. Ce problème amène aussi à des combinaisons linéaires de qualité moindre ($R > 2 \%$) que celles obtenues sur MARS ($R < 2 \%$). En effet, les résonances sont très bien reproduites mais l'ajustement du pic de la raie blanche est moins précis.

4.2) Microsonde électronique

Pour déterminer la teneur du niobium en solution solide dans la matrice UO₂ en fonction des conditions de fabrication, des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées (EPMA ou microsonde de Castaing). L'instrument utilisé situé au LECA STAR est de marque CAMECA, type SX 100, équipé de quatre spectromètres. Le principe est le suivant : l'échantillon subit un bombardement électronique et réémet des rayons X caractéristiques de l'élément. L'analyse du spectre X se fait ensuite par dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy). Le détecteur WDS permet de séparer les photons X par diffraction sur un cristal, et d'en mesurer les intensités, à l'aide d'un compteur à flux gazeux. Le choix du cristal permet de cibler la raie de l'élément à détecter en fonction de son domaine en énergie d'émission X. La détection peut se faire simultanément par quatre spectromètres.

Les échantillons analysés préparés sous forme de demi-pastilles enrobées dans de la résine époxy. Les analyses sont effectuées sur des coupes transversales de pastilles polies miroir puis métallisées pour que la surface soit conductrice.

Les mesures sont effectuées sous vide secondaire. La poire d'interaction, d'une taille de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$, permet de s'affranchir de la participation des précipités dans les mesures réalisées dans la matrice afin d'obtenir la teneur du niobium solubilisé dans UO₂. La calibration est faite sur la raie L_{α}

du Nb sur un étalon de niobium métallique et sur les raies $K\alpha$ de l'O et $M\alpha$ de l'U sur un composé de référence UO_2 non dopé et fabriqué dans les mêmes conditions que les échantillons analysés. Chaque élément est mesuré sur un spectromètre de masse. Les éléments U et Nb ont été mesurés sur un cristal PET (PentaEryThritol $C_5H_{12}O$). L'élément O a été mesuré sur un cristal (L)PC1(W/Si). Les conditions opératoires d'analyse ont été choisies pour mesurer précisément l'élément Nb. La tension d'accélération du faisceau incident est de 20 keV et l'intensité du courant de la sonde est égale à 80 nA.

Des cartographies X élémentaires peuvent également être réalisées. Elles permettent d'obtenir une information qualitative sur la position des différents éléments en positionnant les profils quantitatifs au niveau des précipités ou bien dans la matrice. Des profils quantitatifs peuvent ensuite être réalisés pour permettre une détermination de la concentration massique des éléments présents. Le bruit de fond est soustrait. Le temps de comptage est de 10 s par élément. L'incertitude relative de ce type de mesure est évaluée à 10 %.

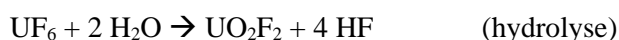
Annexe 7

Procédé de fabrication de la poudre d'oxyde d'uranium

A la fin du procédé d'enrichissement, l'uranium se trouve sous la forme d'hexafluorure (UF_6). Pour obtenir la poudre UO_2 , deux procédés sont possibles [Noirot, 2012 – Guérin, 2008] :

- **Procédé « voie sèche »**

Le procédé voie sèche est celui actuellement utilisé industriellement, appelé IDR (Integral Dry Route). Il met en jeu les réactions successives suivantes :

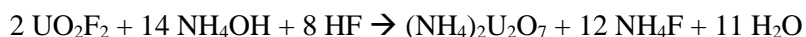
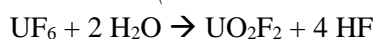


Ce procédé est continu et les poudres d' UO_2 obtenues présentent une surface spécifique faible ($\sim 2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais permettant une bonne frittabilité et une bonne stabilité (faibles variations du rapport O/U). Cependant, ces poudres présentent une coulabilité limitée qui nécessite généralement l'emploi d'une étape de granulation mécanique.

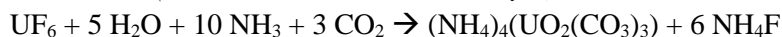
- **Procédé « voie humide »**

La voie humide, aussi appelée voie chimique, existe sous deux procédés différents :

- *Procédé ADU (diuranate d'ammonium) :*



- *Procédé AUC (carbonate d'ammonium-uranyle) :*



Les procédés de type voie humide sont discontinus et permettent d'obtenir une poudre UO_2 présentant une bonne aptitude au pastillage. La surface spécifique obtenue avec ces procédés est plus élevée : de 3 à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cependant, ces procédés génèrent des effluents liquides plus pénalisants pour une gestion industrielle.

Annexe 8

Poudres commerciales NbO_x (Alfa Aesar)

Les numéros de lots, ainsi que les caractéristiques, de chacune des poudres commerciales NbO_x utilisées sont les suivants :

NbO :

- Niobium(II) oxide
- n°CAS : 12034-57-0
- Masse molaire : 108,91 g.mol⁻¹
- Densité : 7,30

NbO₂ :

- Niobium(IV) oxide, 99+% (metals basis)
- n°CAS : 12034-59-2
- Masse molaire : 124,91 g.mol⁻¹
- Densité : 5,9

Nb₂O₅ :

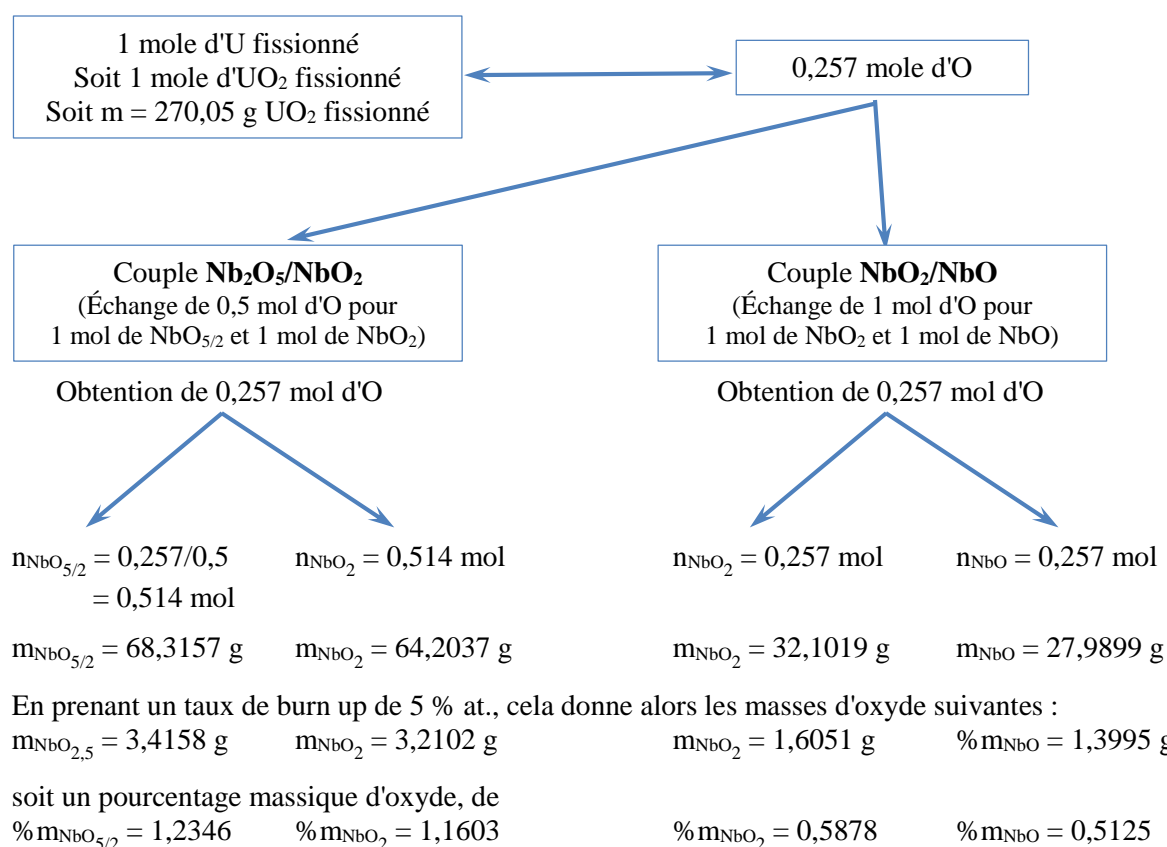
- Niobium(V) oxide, Puratronic®, 99.9985% (metals basis)
- n°CAS : 1313-96-8
- Masse molaire : 265,81 g.mol⁻¹
- Densité : 4,6
- Point de fusion : 1520°C

Annexe 9

Calculs de dimensionnement pour la détermination de la teneur du tampon à ajouter

Dans nos conditions d'étude, soit pour un taux de combustion de $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$, la capacité tampon minimale à engager est de $0,008 \text{ mol O. mol}^{-1} \text{ U}$ à la fois en oxydation et en réduction soit $0,257 \text{ mol O/U}$ fissionné. Cette quantité correspond à celle nécessaire pour réduire partiellement ou totalement les espèces oxydantes Cs_2MoO_4 , CeO_2 et MoO_2 générés par la fission de l'uranium (réduction de Cs_2MoO_4 en CsI , CeO_2 en CeO_3 et MoO_2 en Mo) afin d'imposer un potentiel de fonctionnement du combustible dans le domaine optimal défini précédemment, ce qui garantit une déstabilisation totale de la forme corrosive, TeI_2 , générée par la fission (Cf. § 1.6.1). De plus, un burn-up maximal de 5 % at. est visé.

Les capacités tampons des deux couples $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO sont respectivement 0,5 et 1 mol $\text{O.mol}^{-1} \text{ U}$ (Cf. Annexe 3).



Ce qui est résumé sur le tableau suivant :

	% $\text{NbO}_{5/2}/\text{UO}_2$	% NbO_2/UO_2	% NbO/UO_2	% m total d'oxydes
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$	1,23	1,16	-	2,39
NbO_2/NbO	-	0,59	0,51	1,10

Annexe 10

Descriptif du four utilisé pour les essais de frittage

Le four utilisé pour les essais de frittage est un four métallique à cloche de marque LPA (La Physique Appliquée) et nommé LPA 1. Il peut fonctionner sous vide secondaire, Ar, N₂, H₂ ou encore Ar/5% H₂ (gaz hydrogéné en général) sec ou humide. Il est constitué d'une enceinte à double enveloppe dans laquelle circule de l'eau qui permet de la refroidir. Il est muni d'un résistor cylindrique en tungstène qui est séparé de la double enveloppe par une série d'écrans thermiques en tungstène et molybdène. A la température de frittage les transferts de chaleur entre le résistor et la matière se font par rayonnement. La **Figure 105** est un schéma simplifié en coupe verticale du four fermé. Cette technologie de four évite les relargages d'eau ou de produits organiques généralement piégés dans les isolants en alumine poreuse présents dans les autres types de four. Ce type de four présente également une faible inertie thermique autorisant des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées.

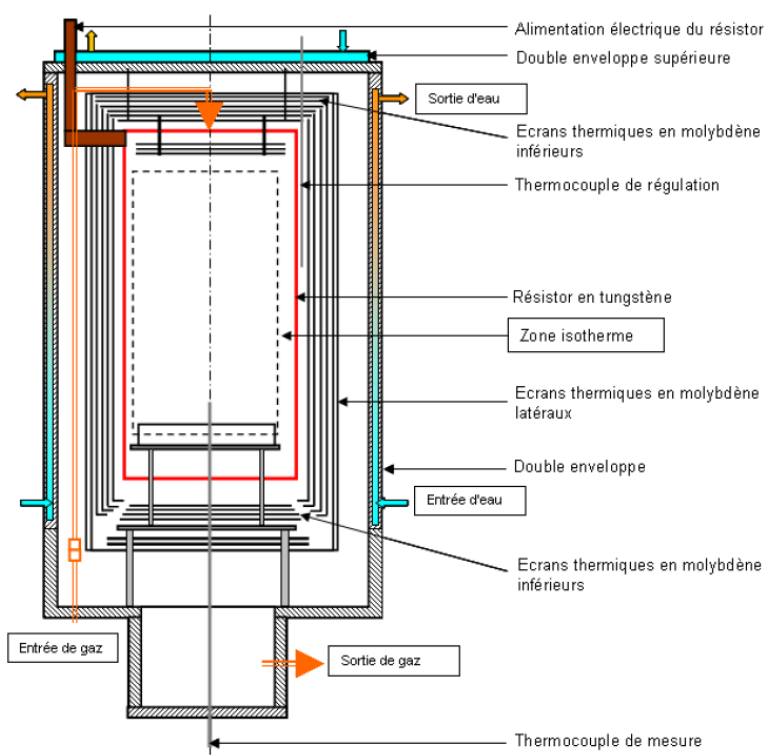


Figure 105 : Schéma d'une coupe verticale du four fermé

Le thermocouple permettant la régulation de la température se situe en partie haute du four, au plus proche du résistor. Il est de type W – Rh ($T_{\max} = 2000^{\circ}\text{C}$). De ce fait, il existe un écart connu, d'environ 50°C , entre la consigne de température et la température réelle de la zone où se trouvent les pastilles. L'arrivée de gaz se fait en haut du four par une conduite munie d'une électrovanne. La sortie de gaz se fait en partie basse du four, sous les écrans thermiques. L'intérieur du four se trouvant en légère surpression (150 mbar) par rapport à l'extérieur, la sortie de gaz se fait naturellement sans l'aide d'un dispositif de pompage ; le débit de sortie de gaz est réglé par un débitmètre. Un manomètre relié à l'électrovanne d'injection de gaz permet, lorsque la pression descend au-dessous d'un certain seuil, d'injecter automatiquement du gaz jusqu'à ce que la pression remonte à la valeur désirée.

Annexe 11

Composition des gaz pour les traitements thermiques (dans le four ou dans le dilatomètre)

Argon / 5% Hydrogène

Caractéristiques :

Argon (Ar) = 95%

Hydrogène (H₂) : = 5 %

Oxygène (O₂) : < 10 ppm-mol (cette valeur estimée prend en compte la pollution du circuit de gaz par l'air)

Hydrocarbures (C_nH_m) : < 1 ppm-mol

Argon ultrapur

Caractéristiques :

Eau (H₂O) : < 0,5 ppm-mol

Oxygène (O₂) : < 10 ppm-mol (cette valeur estimée prend en compte la pollution du circuit de gaz par l'air)

Monoxyde de Carbone (CO) : < 0,1 ppm-mol

Dioxyde de Carbone (CO₂) : < 0,1 ppm-mol

Hydrocarbures (C_nH_m) : < 0,1 ppm-mol

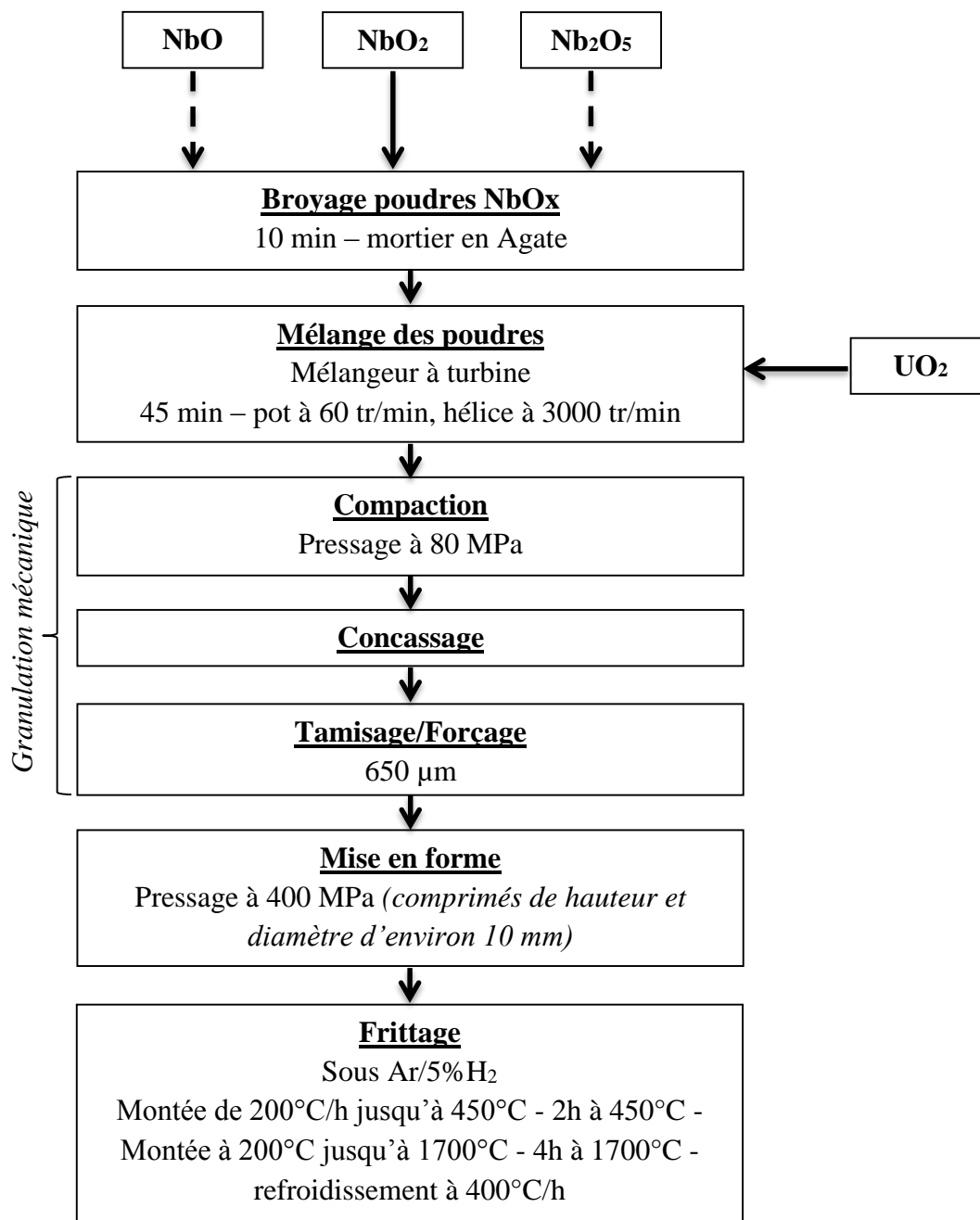
Hydrogène (H₂) : < 0,1 ppm-mol

Pureté totale minimale* : 99,999% (99,995 pour O₂)

*y compris les gaz rares

Annexe 12

Synoptique de fabrication



Annexe 13

Composition des précipités des différents échantillons des lots S1 et S2 analysés sur la ligne MARS (incertitudes : $\pm 0,03$)

Pour ces analyses, une zone correspond à un précipité.

S1SR soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ - avant recuit					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 2	0,12	0,43	0,45	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Zone 3	0,07	0,27	0,67	-	$4,0 \cdot 10^{-4}$

S1R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ - 1000°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 1	0,14	0,23	0,64	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Zone 3	0,19	0,19	0,62	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$

S1R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ - 1700°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 1	0,14	0,09	0,77	-	$9,9 \cdot 10^{-2}$

S2SR soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO)}$ - avant recuit					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 1	0,10	0,28	0,62	-	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Zone 2	0,10	0,18	0,72	-	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Zone 3	-	0,46	0,54	-	$6,0 \cdot 10^{-4}$

S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO})$ - 1000°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 1	0,10	0,09	0,81	-	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Zone 2	-	0,16	0,84	-	$7,2 \cdot 10^{-4}$

S2R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO})$ - 1700°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Zone 1	0,02	0,06	0,92	-	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Zone 2	-	0,06	0,94	-	$2,1 \cdot 10^{-4}$

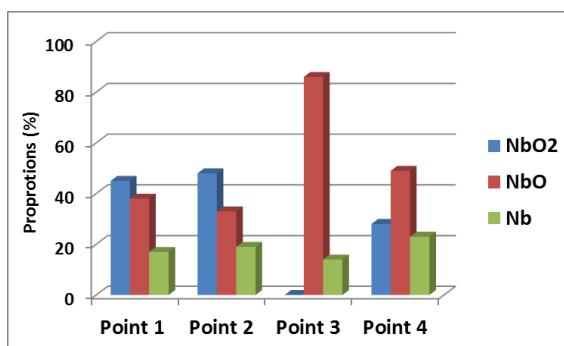
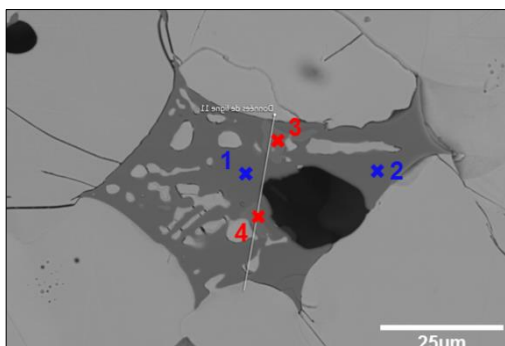
Annexe 14

Composition des précipités des différents échantillons des lots S1 et S2 analysés sur la ligne ID21 (incertitudes : $\pm 0,03$)

Cette annexe récapitule les résultats obtenus sur la ligne ID21 pour les analyses XANES. Un précipité caractéristique de chaque échantillon est présenté. Les compositions de chaque point repéré dans les précipités sont présentées sous forme d'histogrammes et détaillées dans des tableaux.

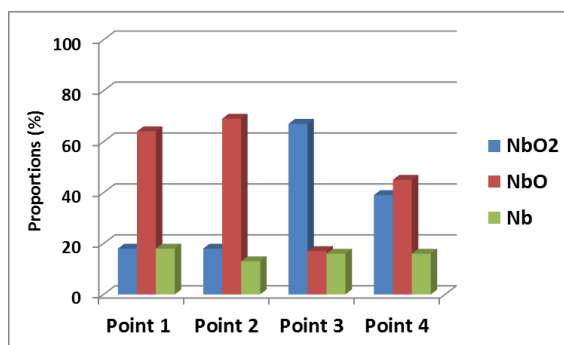
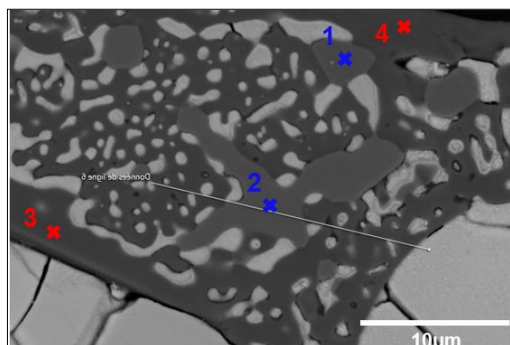
1) Echantillons recuits à "basse température" pour les lots S1 et S2

- Echantillon S1R2 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO}) - 1200^\circ\text{C}$



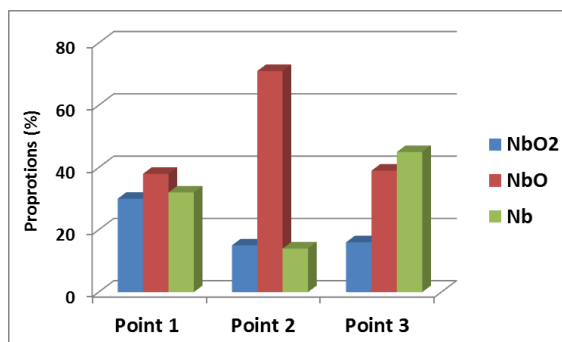
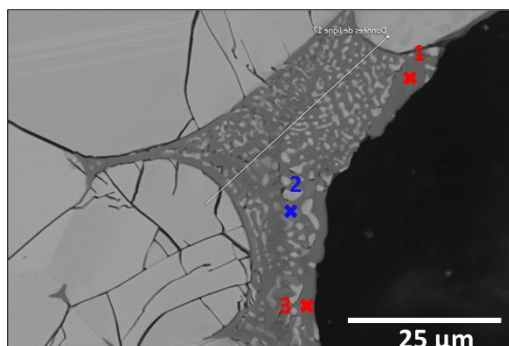
S1R2 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO}) - 1200^\circ\text{C}$					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,17	0,38	0,45	-	0,048
Point 2	0,19	0,33	0,48	-	0,045
Point 3	0,14	0,86	-	-	0,042
Point 4	0,23	0,49	0,28	-	0,042

- Echantillon S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m (NbO}_2 + \text{NbO}) - 1000^\circ\text{C}$



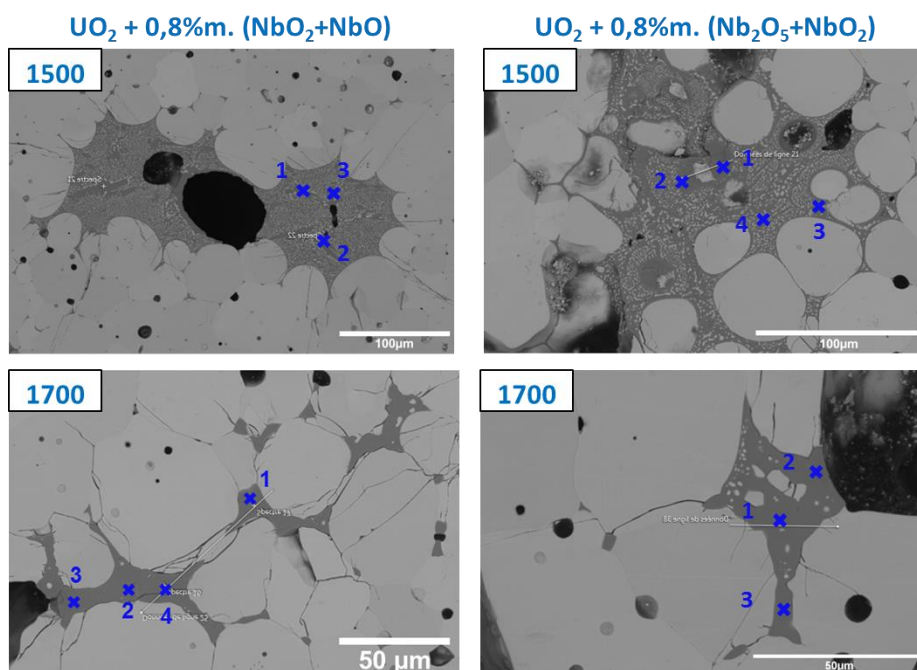
S2R1 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m} (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2) - 1000^\circ\text{C}$					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,18	0,64	0,18	-	0,036
Point 2	0,18	0,69	0,13	-	0,027
Point 3	0,16	0,17	0,67	-	0,030
Point 4	0,16	0,45	0,39	-	0,053

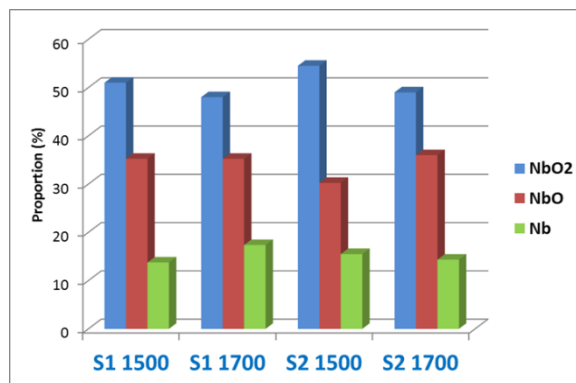
- Echantillon S2R2 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m} (\text{NbO}_2 + \text{NbO}) - 1200^\circ\text{C}$



S2R2 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m} (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2) - 1200^\circ\text{C}$					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,32	0,38	0,30	-	0,043
Point 2	0,14	0,71	0,15	-	0,063
Point 3	0,16	0,39	0,45	-	0,049

2) Echantillons recuits à "haute température" pour les lots S1 et S2





S1R3 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ – 1500°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,19	0,30	0,51	-	0,44
Point 2	0,14	0,34	0,52	-	0,47
Point 3	0,14	0,37	0,49	-	0,47

S1R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{ m (NbO}_2 + \text{NbO)}$ – 1700°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,13	0,40	0,47	-	0,044
Point 2	0,10	0,47	0,43	-	0,045
Point 3	0,14	0,41	0,45	-	0,045
Point 4	0,22	0,34	0,44	-	0,053

S2R3 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{ m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$ – 1500°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,25	0,25	0,50	-	0,059
Point 2	0,24	0,26	0,50	-	0,053
Point 3	0,02	0,39	0,59	-	0,040
Point 4	0,11	0,30	0,59	-	0,037

S2R4 soit $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{ m (Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$ – 1700°C					
	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	R
Point 1	0,16	0,37	0,47	-	0,047
Point 2	0,21	0,32	0,47	-	0,051
Point 3	0,06	0,40	0,54	-	0,040

Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO_2 dopé à potentiel oxygène maîtrisé

La température et la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) constituent les paramètres majeurs contrôlant les évolutions thermochimiques en réacteur des combustibles nucléaires de type oxyde, et notamment la spéciation des produits de fission potentiellement corrosifs (Cs, I, Te). Pour limiter les risques de rupture de la gaine en Zr par corrosion, une solution innovante consiste à imposer au combustible de fonctionner dans un domaine de P_{O_2} où les espèces chimiques des gaz de fission sont inoffensives, par dopage in-situ avec un tampon oxydo-réducteur solide. Le niobium, avec ses couples redox NbO_2/NbO et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, a été identifié comme le candidat le plus prometteur. Un procédé de fabrication d'un combustible dopé niobium répondant à cet objectif et conforme aux spécifications d'usage (densité, microstructure) a été optimisé. L'étude expérimentale du système $\text{UO}_2\text{-NbO}_x$ a révélé l'existence à 810°C d'une phase liquide entre UO_2 et NbO_2 , non identifiée à ce jour. La caractérisation des phases solides et en solution du niobium nous a conduit à proposer un modèle thermodynamique de solubilité du dopant dans UO_2 à 1700°C . Une étude approfondie de la spéciation du niobium précipité a permis d'identifier la présence simultanée dans le matériau des phases majeures NbO_2 et NbO , ainsi que Nb en moindre teneur. La coexistence du niobium sous deux degrés d'oxydation différents constitue un élément-clé de démonstration d'un possible effet tampon in-situ, dont l'impact est observé sur certaines propriétés du combustible dépendantes de la P_{O_2} , la densification notamment. Les résultats confirment le potentiel prometteur des combustibles tamponnés en P_{O_2} au regard de ses performances en réacteur.

Mots clés : UO_2 , combustible dopé, niobium, tampon redox, pression partielle d'oxygène, combustible tamponné

Contribution to the identification and the evaluation of a doped UO_2 fuel with controlled oxygen potential

Temperature and oxygen partial pressure (P_{O_2}) of nuclear oxide fuels are the main parameters governing both their thermochemical evolution in reactor and the speciation of volatile fission products such as Cs, I or Te. An innovative way to limit the risk of cladding rupture by corrosion under irradiation consists in buffering the oxygen partial pressure of the fuel under operation in a P_{O_2} domain where the fission gas are harmless towards Zr clad, by using solid redox buffers as additives. Niobium, with its NbO_2/NbO and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ redox couples has been found to be a promising candidate to this end. A manufacturing process of a buffered UO_2 fuel, doped with niobium has been optimized, in order to fulfill usual specifications (density, microstructure). The experimental study of the $\text{UO}_2\text{-NbO}_x$ system has shown the existence of a liquid phase between UO_2 and NbO_x at 810°C , which was not reported in the literature. The characterization of Nb containing phases present in UO_2 both in solid solution and as precipitates has lead us to propose a solubility thermodynamic model of niobium in UO_2 at 1700°C . An extensive study of the niobium precipitates shows the co-existence in the fuel of NbO_2 and NbO as major phases, together with small amounts of metallic Nb. The co-existence of niobium under two oxidation states inside the fuel is a key element of demonstration of a possible in-situ buffering effect, which is likely to impact some properties of the material that are dependent upon P_{O_2} , such as densification. These results confirm the promising potential of oxygen buffered fuels as regard to their performance in reactor.

Keywords: UO_2 , oxide fuels, additives, redox buffer, niobium, oxygen partial pressure, oxygen buffered fuel